Zur

Chemie des Hopfens.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Rudolf Siller**
aus Pfersee.

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1909.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin.
1909.

Zur

Chemie des Hopfens.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LIGGART
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Rudolf Siller**
aus Pfersee.

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1909.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin.
1909.

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich spreche hiermit Herrn Professor Dr. C. J. Lintner, unter dessen bereitwilliger Unterstützung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus.

Druck der Königl. Universitäts-Druckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

Die chemische Untersuchung des Hopfens spielt für die Beurtielung der verschiedenen Hopfensorten in der Brauereipraxis zurzeit kaum eine Rolle infolge der weit einfacheren mechanischen Untersuchung des Hopfens. Nichtsdestoweniger wäre es, vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet, äußerst interessant, an der Hand von Ergebnissen der chemischen Analyse Vergleiche zwischen den einzelnen Hopfensorten anzustellen, Schlüsse auf die Herkunft zu ziehen, den Einfluß der Bodenverhältnisse und der Kultur zu studieren und dergleichen mehr. Vorliegende Arbeit soll daher hauptsächlich einen Beitrag zur chemischen Analyse des Hopfens liefern, insbesondere zur Bestimmung der Bitterstoffe des Hopfens. Außerdem wurden noch Versuche angestellt, um die chemische Natur der α-Bittersäure und des γ-Harzes näher zu studieren.

Bezüglich ihrer chemischen Natur wurden die Bitterstoffe des Hopfens bereits als Derivate aliphatischer Terpene erkannt. Was die Isolierung und Bestimmung der einzelnen Hopfenharze im Hopfen betrifft, so ist hier in erster Linie auf die Arbeiten von Hayduck[1]) hinzuweisen. Nach ihm kommen im Hopfen drei Harze, zwei bittere Weichharze α und β, die in Petroläther löslich sind, und ein geschmackloses in Petroläther unlösliches Hartharz, das γ-Harz, vor. Ferner erhielt er aus den beiden Weichharzen krystallisierende Verbindungen, die entsprechenden Hopfenbittersäuren, die er als α- und β-Hopfenbittersäuren bezeichnete.

C. J. Lintner und Barth[2]) fanden, daß die Bitterstoffe im Hopfen in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert werden können. Versuche, den Bitterstoff und Aromacharakter des Hopfens durch chemische Hilfsmittel näher zu bestimmen, führte Remy[3]) aus. Er sagt: „Die Möglichkeit, die an der Zusammensetzung des Hopfenbitters beteiligten zwei Bestandteile wenigstens annähernd zu bestimmen, ist in der verschiedenen Löslichkeit ihres Bleisalzes begründet. Das in Alkohol ziemlich unlösliche Bleisalz der α-Hopfenbittersäure ist von dem löslichen Bleisalz der β-Säure zu trennen. Nach Zerlegung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure läßt sich aus dem Bleisalz der α-Bitterstoff wiedergewinnen Die quantitative Bestimmung des letzteren ist aber wegen der Löslichkeit des Bleisalzes in einem Überschuß der zur Fällung angewendeten alkoholischen Bleiacetat-

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1888, **5**, 937.
[2]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1898, **21**, 407.
[3]) Wochenschrift für Brauerei 1902, **19**, 614.

lösung und wegen der Hartnäckigkeit, mit der der β-Bitterstoff dem α-Bleisalz anhaftet, äußerst schwierig und unter allen Umständen so umständlich, daß eine auf dieser Grundlage aufgebaute Methode für die Bewältigung von Massenbestimmungen unbrauchbar ist. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: 5—10 g zerkleinerter Hopfen werden mit niedrigsiedendem Petroläther am Rückflußkühler extrahiert, vom Extrakt 6 × 25 ccm in weite Reagensgläser pipettiert, der Petroläther im heißen Wasserbade verjagt und durch Alkohol ersetzt. Den 6 Proben setzt man von 0,15 bis 0,15 ccm steigende Mengen Bleiacetatlösung zu, schüttelt gut durch und filtriert durch ein kleines Filter. Die Filtrate, welche bei heißer Fällung und wiederholtem Zurückgießen leicht ganz klar zu erhalten sind, werden durch weiteren Zusatz einiger Tropfen Bleiacetatlösung auf α-Bittersäure geprüft.

Diese titrimetrische Methode von Remy zur Bestimmung der α-Säure liefert zwar ganz brauchbare Ergebnisse, doch ist sie etwas umständlich und der Titrationsfehler beträgt fast 10% der vorhandenen α-Bittersäure, während bei dem von mir angewendeten gewichtsanalytischen Verfahren der Verlust an α-Säure rund 3% beträgt. Remy studierte bereits den Einfluß, den die Herkunft auf den Anteil des Hopfenbitters an α- und β-Hopfenbittersäure ausübt. Er fand, daß als Extreme die durch verhältnismäßig niedrigen α-Säuregehalt gekennzeichneten Kindinger und Spalter Hopfen den elsässischen Hopfen gegenüberstehen. Die Überlegenheit der letzteren an α-Säure kehrt so regelmäßig wieder, daß die Erscheinung kaum eine zufällige sein kann. Auch die Hallertauer Hopfen sind verhältnismäßig sehr reich an α-Säure. Es würde sich aus diesem Befunde, dessen Gesetzmäßigkeit allerdings durch genauere, ausgedehntere und wiederholte Prüfung zu erweisen bleibt, ergeben, daß bei den in der Brauereipraxis als Hopfen von großer bittermachender Kraft angesehenen Provenienzen ausnahmslos die α-Bittersäure einen verhältnismäßig großen Anteil von den Trägern der bittermachenden Kraft ausmacht, während bei den für milde Biere besonders geschätzten Hopfen die β-Bittersäure stärker überwiegt. Da die Anforderungen, welche an die bittermachende Kraft des Hopfens gestellt werden, außerordentlich verschieden sind, kann hoher α-Bittersäureanteil weder schlechtweg als Vorteil, noch als Nachteil bezeichnet werden. Für die meisten Verwendungszwecke dürfte ein an Gesamtbitter reicher Hopfen, bei dem die α-Bittersäure ein bescheidenes Maß nicht übersteigt, den Vorzug verdienen.

Bevor an eine quantitative Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen selbst herangegangen werden konnte, mußte zunächst die α-Säure im reinen krystallisierten Zustande aus dem Hopfen dargestellt und ihre quantitative Fällung versucht werden.

I. Versuche mit der α-Hopfenbittersäure.

1. Darstellung von krystallisierter α-Hopfenbittersäure.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von α-Säure wurde Lupulin verwendet. Da sich Äther durch Versuche mit kleineren Mengen Lupulin als bestes Extraktionsmittel erwiesen hatte, wurden größere Mengen Lupulin mit diesem Extraktionsmittel behandelt. Ungefähr 1 kg Lupulin wurde mit 2—3 Liter Äther übergossen, stark durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Die über dem Lupulin stehende schwarzbraune ätherische Lösung wurde dann der Destillation auf dem Wasserbad bei einer Temperatur von etwa 40° C unterworfen und der abdestillierte Äther wieder zum Extrahieren des schon einmal extrahierten Lupulins verwendet. Die im Destillier-

kolben zurückbleibende dunkelbraune, noch leicht bewegliche Masse, wurde nun auf dem Wasserbade (Temperatur nicht über 50—60° C) im Vakuum vom Äther vollständig befreit. Es blieb eine zähflüssige, in dicker Schicht schwarze, in dünner Schicht schön braune bis braungelbe, stark klebrige Masse von angenehm harzigem Geruch zurück. Dieser Rückstand bestand hauptsächlich aus den drei Harzen α, β und γ.

Zur weiteren Verarbeitung wurde nun die harzige Masse in kaltem Methylalkohol gelöst, wobei sich ein weißes Wachs (das „Myricin" Lermer's) in Flocken ausschied, das durch Filtration von der tief dunkelbraunen alkoholischen Lösung getrennt wurde. Hierauf wurde die alkoholische Lösung der drei Harze mit heiß gesättigter methylalkoholischer Bleiacetatlösung so lange versetzt, bis ein Tropfen der über dem gelben Niederschlag befindlichen Flüssigkeit mit Schwefelnatriumlösung die Bleireaktion gab. Ein größerer Überschuß des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da der gelbe Niederschlag darin ziemlich leicht löslich ist. Nach einstündigem Stehen wurde die über dem Niederschlag stehende dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit durch Absaugen abgehebert und der Niederschlag auf ein großes glattes Filter gebracht. Nach dem vollständigen Ablaufen des Alkohols wurde der Niederschlag wieder in den Filtrierstutzen zurückgebracht, mit Methylalkohol aufgeschlämmt, längere Zeit stehen gelassen und dann wieder filtriert. Dieses Filtrat wurde nicht weiter verarbeitet. Zum Schluß wurde der Niederschlag nochmals vom Filter genommen und mit Äther digeriert, wieder auf ein glattes Filter gebracht, mit Äther ausgewaschen und bis zum vollständigen Abtropfen des Äthers stehen gelassen. Der noch feuchte Niederschlag wurde dann auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

Das so erhaltene Bleisalz der α-Hopfenbittersäure ist natürlich noch durch harzige Beimengungen verunreinigt. Um daraus α-Säure zu erhalten, muß es vorher gereinigt werden. Es wurden nun verschiedene Versuche zur Reindarstellung des Bleisalzes angestellt, wobei hauptsächlich zwei Methoden in Betracht kamen, nämlich das Reinigen des Bleisalzes durch langsame Krystallisation aus Eisessig und durch rasche Krystallisation aus Eisessig und Alkohol, wobei letzterer zugleich als Fällungsmittel dient.

Umkrystallisieren aus Eisessig: Zu diesem Zweck wurde 1 g des rohen Bleisalzes in 5 ccm heißem Eisessig vollständig gelöst, gekocht und nun schnell heiß durch ein kleines Filter filtriert. Das Filtrat erstarrte fast sofort zu einem Brei von Nadeln. Die Ausbeute stieg jedoch nicht über 50 %.

Rasche Krystallisation aus Eisessig und Alkohol: Bei dieser Methode erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse nach verschiedenen Versuchen als am geeignetsten: 50 ccm Eisessig werden in einem Becherglase nahezu zum Kochen erhitzt und mit 10 g fein pulverisiertem α-Bleisalz portionenweise versetzt, bis alles gelöst ist. Zur heißen Lösung fügt man nun rasch 50 ccm 96 vol.-%-igen Alkohol, wodurch das Bleisalz sofort als Krystallbrei abgeschieden wird. Durch Umrühren mit einem Glasstab und Abkühlen wird die Abscheidung des Bleisalzes befördert. Der breiartige Niederschlag wird nun durch eine Nutsche abfiltriert, mit Alkohol die harzigen Beimengungen so lange herausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist, dann mit Wasser die Essigsäure vollständig entfernt und zum Schluß wieder mit Alkohol und Äther nachgewaschen; dann wird im Trockenschranke etwa 1 Stunde lang bei 100—105° C getrocknet. Auf diese Weise wurden Ausbeuten über 80 % erhalten.

Das nach diesem Verfahren erhaltene reine Bleisalz ist schön hellgelb (schwefel-

gelb) und wird beim Zerreiben in der Reibschale stark elektrisch. Es ist geruchlos und fühlt sich zwischen den Fingern zerrieben harzig an. Um dieses gereinigte Bleisalz der α-Säure auf seine chemische Reinheit zu prüfen, wurde in verschiedenen Proben desselben das Blei quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden jedesmal etwa 0,5 g des reinen Bleisalzes abgewogen, in einem kleinen Becherglase mit Alkohol übergossen, mit verd. Schwefelsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag wurde heiß in einen Gooch-Tiegel filtriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bleisalz No.	I	II	III	IV	Mittel
Bleigehalt	36,71	36,68	36,52	36,70	36,65 %

Nach Lintner und Schnell kommt der α-Säure die Molekularformel $C_{20}H_{32}O_5$ zu. Sie verhält sich wie ein Lacton.

Obiger Mittelwert für den Bleigehalt würde am besten einer Verbindung $\begin{matrix} C_{20}H_{31}O_5Pb \\ C_{20}H_{31}O_5Pb \end{matrix}\!\!>\!O$ mit 36,58 % Blei entsprechen.

Gleichwohl glaube ich der Formel $C_{20}H_{30}O_5Pb$, in welcher zwei Wasserstoffatome durch Blei ersetzt sind, den Vorzug geben zu sollen und zwar aus folgenden Gründen: Schnell[1]) bekam nach zehnmaligem Umkrystallisieren eine Verbindung, deren Bleigehalt sich zwischen 35,97 % und 36,84 % bewegte, während Landsiedl und Bamberger[2]) eine Verbindung mit einem Bleigehalt zwischen 36,9 und 37,3 % und Barth[3]) eine solche mit 37,2 % Blei im Mittel fanden. Eine Verbindung von der Formel $C_{20}H_{30}O_5Pb$ würde 37,17 % Blei enthalten. Die geringen Abweichungen von diesem theoretischen Werte dürften auf die leichte Bildung basischer Verbindungen und Spuren von Harz zurückzuführen sein. Der Niederschlag, welcher in alkoholischen Lösungen der α-Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entsteht, löst sich im Überschuss mit stark gelber Farbe auf, jedenfalls unter Bildung basischer Verbindungen. Diese Gelbfärbung mit Bleiacetat eignet sich, nebenbei bemerkt, sehr gut zum Nachweis von Spuren α-Säure.

Ferner scheint für diese Zusammensetzung die Analogie mit der von Seyffert erhaltenen Kupferverbindung zu sprechen, für welche ein Kupfergehalt von 15,55 und 15,33 % gefunden wurde, während der theoretische Wert für $C_{20}H_{30}O_5Cu$ sich zu 15,37 % ergibt. Der Umstand, daß die α-Säure sich bei der Titration mit $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge in alkoholischer Lösung wie eine einbasische Säure verhält, kann bei der Natur der α-Säure nicht gegen die Existenz einer Verbindung $C_{20}H_{30}O_5Pb$ sprechen.

Diese Formel wurde daher auch der Berechnung der α-Säure bei den unten folgenden Analysen zugrunde gelegt. Um nun aus dem reinen Bleisalz die freie α-Säure zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren:

100 ccm Äther wurden in einen $^1/_2$ Liter-Scheidetrichter gebracht, hierauf 10 g fein zerriebenes gereinigtes Bleisalz eingetragen, durchgeschüttelt und nun mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt. Nun wurde etwa 5 Minuten lang durchgeschüttelt, worauf man absitzen ließ. Auf diese Weise ging die Zerlegung des Bleisalzes glatt vor sich. Es bildete sich eine schöne, goldgelbe ätherische Schicht über der

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1904, **27**, 668.
[2]) Daselbst 1902, **25**, 461.
[3]) Daselbst 1900, **23**, 595.

Schwefelsäure, während sich das Bleisulfat rein weiß zu Boden setzte. Die ätherische Lösung der α-Säure wurde über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und im Vakuumexsikkator verdampft. Hierbei konnte man beobachten, wie allmählich die ganze Masse von Kryställchen durchsetzt wurde. Nach etwa 12-stündigem Evakuieren erhielt man eine vollständig krystallisierte, feste und schön gelb gefärbte reine α-Säure, welche schließlich noch auf dem Tonteller vollständig getrocknet wurde.

Hayduck[1]) zerlegte die Bleiverbindung direkt mittels Schwefelwasserstoffs, während Schnell[2]) Ätherschwefelsäure verwendete und erst nach widerholter Fällung und Zerlegung des Bleisalzes zum Schluß noch mit Schwefelwasserstoff zersetzte, In ähnlicher Weise verfuhr auch Barth[3]). Alle diese Operationen sind jedoch sehr umständlich und langwierig, sodaß die oben angeführte Zerlegung kleinerer Mengen Bleisalz (etwa 10 g) in Äther mittels verdünnter Schwefelsäure am geeignetsten erscheint, da nach diesem Verfahren bereits nach einmaligem Umkrystallisieren des Bleisalzes und einmaliger Zerlegung desselben sofort eine sehr schöne α-Säure erhalten wurde.

Es wurde auch versucht, nicht durch Umkrystallisieren gereinigtes Bleisalz auf diese Weise zu zerlegen. Es bildete sich nicht die goldgelbe ätherische Lösung, die für reine α-Säure charakteristisch ist, sondern die Lösung war braun gefärbt und lieferte nach dem Verdampfen im Vakuum eine braune Schmiere, ohne krystallinisch zu erstarren. Die Reinheit des Bleisalzes spielt daher bei der Darstellung reiner α-Säure eine große Rolle und ist scheinbar von größerem Einfluß als die Einwirkung von Lösungsmittel, Wasser, Schwefelsäure und Luftsauerstoff, auf welche meistens die leichte Verharzung der α-Säure zurückgeführt wurde. Der Schmelzpunkt der reinen α-Säure liegt bei 56—57° C (unkorrigiert).

2. Quantitative Fällung der α-Hopfenbittersäure (Humulon).

Die α-Hopfenbittersäure (Humulon) wird aus alkoholischen Lösungen, welche schön gelb gefärbt sind, mittels alkoholischen Bleiacetats in Form eines prachtvoll gelben Bleisalzes gefällt. Dabei ist aber ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden, da der Niederschlag in demselben in erheblicher Menge löslich ist. Diese Eigenschaft des Bleisalzes erschwert natürlich die quantitative Bestimmung der α-Säure durch Abscheidung als Bleisalz. Es wurden daher Versuche angestellt, um die α-Säure mittels methylalkoholischen Bleiacetats möglichst quantitativ auszufällen.

Löst man nur Spuren von α-Säure in Methylalkohol, so erhält man eine farblose oder nahezu farblose Lösung, während größere Mengen in alkoholischer Lösung die charakteristische goldgelbe Farbe besitzen. Will man nun aus einer strark verdünnten. farblosen alkoholischen Lösung der α-Säure diese mittels methylalkoholischen Bleiacetats wieder herausfällen, so entsteht kein gelber Niederschlag, sondern es tritt nur die charakteristische Gelbfärbung der konzentrierteren Säurelösungen auf. Setzt man nun zu dieser gelben Lösung, welche nur Spuren von α-Säure im Überschuß des Fällungsmittels gelöst enthält, genügend Wasser hinzu, so fällt ein flockiger, voluminöser, gelber Niederschlag heraus.

Erster Versuch: 3 g reine α-Säure wurden in 150 ccm Methylalkohol

---

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1888, **5**, 937.

[2]) Dissertation, München 1904.

[3]) Dissertation, Rostock.

gelöst, 50 ccm der Lösung (entsprechend 1 g α-Säure) in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht und das Kölbchen samt Inhalt auf dem Wasserbade auf 50 – 60° erhitzt. Nun wurde mit 10%-igem methylalkoholischen Bleiacetat so lange versetzt, bis ein Tropfen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit Schwefelkaliumlösung gerade die Bleireaktion zeigte. Nach dem Erkalten wurde dann mit Methylalkohol bis zur Marke (100 ccm) aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und nun rasch, ohne auszuwaschen und bei bedecktem Trichter, filtriert. Das Filtrat (I) war noch gelb gefärbt, ein Zeichen also, daß die Fällung nicht vollständig war.

75 ccm (entsprechend 0,75 g α-Säure) des gelben Filtrats (I) wurden nun so lange mit Wasser versetzt, bis ein Niederschlag entstand. Nun wurde wieder im Wasserbade auf 50—60° erwärmt, damit sich der Niederschlag zusammenballte, der nach dem Absitzen filtriert (Filtrat II) und mit Methylalkohol ausgewaschen wurde, bis mit Schwefelkalium keine Bleireaktion mehr eintrat und der Alkohol vollkommen farblos ablief. Der Niederschlag wurde nun getrocknet und gewogen.

Die 75 ccm des Filtrats I (entspr. 0,75 g α-Säure) gaben bei dieser Fällung 0,1910 g Bleisalz, entsprechend 0,1205 g α-Säure.

Von 0,7500 g α-Säure blieben daher 0,1205 g im Filtrat I in Lösung; es waren somit gefällt: 0,6295 g von 0,75 g = 83,93 % α-Säure.

Filtrat II war auch noch gelblich gefärbt und gab auf Zusatz von methylalkoholischem Bleiacetat und ziemlich viel Wasser noch eine schwache Trübung.

Um zu prüfen, ob die durch Zusatz von Wasser erhaltenen Bleiniederschläge rein sind, wurde in denselben der Bleigehalt bestimmt und zu 36,85 % gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem theoretischen Bleigehalt der Formel $C_{20}H_{31}O_5Pb$ (37,10 % Blei) bis auf 0,25 % überein.

Zweiter Versuch: 20 ccm der methylalkoholischen Lösung (entspr. 0,4 g α-Säure) wurden in ein Becherglas gebracht, mit Methylalkohol etwas verdünnt, auf dem Wasserbade auf 50—60° erhitzt und mit methylalkoholischem Bleiacetat versetzt, bis die Bleireaktion mit Schwefelkaliumlösung eintritt. Hierauf wurde mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, längere Zeit bei 50—60° im Wasserbade stehen gelassen und öfter mit einem Glasstabe umgerührt. Der Niederschlag setzte sich flockig ab. Hierauf wurde noch warm durch einen gewogenen Gooch-Tiegel filtriert und mit heißem Methylalkohol bis zum Verschwinden der Bleireaktion ausgewaschen. Das Filtrat war fast vollständig farblos und klar. Der Niederschlag wurde bei 100—105° getrocknet. In derselben Weise wurden noch Fällungsversuche mit 0,2 g und 0,1 g α-Säure vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Versuch No.	Angewendete α-Säure	Bleisalz	α-Säure	
			gefällt	nicht gefällt
1	0,75 g	0,9979 g	0,6295 g	0,1205 g = 16,07 %
2	0,40 „	0,6010 „	0,3791 „	0,0209 „ = 5,22 „
3	0,20 „	0,3004 „	0,1895 „	0,0105 „ = 5,25 „
4	0,20 „	0,3028 „	0,1905 „	0,0095 „ = 4,75 „
5	0,10 „	0,1556 „	0,0982 „	0,0018 „ = 1,80 „
6	0,10 „	0,1559 „	0,0983 „	0,0017 „ = 1,70 „
7	0,10 „	0,1562 „	0,0985 „	0,0015 „ = 1,50 „
8	0,10 „	0,1563 „	0,0986 „	0,0014 „ = 1,40 „

Von dem Versuch No. 5 ab wurde bei der Fällung in folgender Weise verfahren:

Nach der Fällung mit methylalkoholischem Bleiacetat bei 50—60° wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, kalt filtriert und mit kaltem, auf das Doppelte mit Wasser verdünntem Methylalkohol ausgewaschen. Dadurch wurde ein vollständig klares und farbloses Filtrat erzielt. Bei 100—105° wurde etwa 1 Stunde lang getrocknet. Der Bleiniederschlag erleidet bei dieser Temperatur keine Veränderung.

Da nun bei der Bestimmung der α-Säure in Hopfen- und Lupulinextrakten bei der Fällung mit Bleiacetat ein Zusatz von Wasser vermieden werden muß, um nicht auch β- und γ-Harz mit auszufällen, so wurden nun Fällungsversuche mit methylalkoholischem Bleiacetat allein, also ohne Zusatz von Wasser angestellt, um zu sehen, welche Genauigkeit auf diese Weise erzielt werden kann. Zur Vermeidung eines größeren Überschusses an Fällungsmittel wurde ausschließlich 1 %-ige methylalkoholische Bleiacetatlösung zur Fällung verwendet. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Etwa 0,1 g reine α-Säure wurde in ein kleines Becherglas gebracht und in Methylalkohol gelöst. Die gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt und nun so lange mit 1 %-igem methylalkoholischem Bleiacetat versetzt, bis ein Tropfen der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit mit Schwefelkaliumlösung gerade eine schwache Braunfärbung gab. Hierauf wurde eine Zeitlang unter Umrühren auf 50—60° gehalten, dann absitzen gelassen und noch warm durch einen gewogenen Gooch-Tiegel filtriert. Der schön gelbe Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 100—105° 1 Stunde lang getrocknet. Auf diese Weise wurden Filtrate erhalten, die fast farblos und vollkommen klar waren. Die ganz schwach gelblichgrüne Färbung des Filtrates dürfte auf nicht gefällte α-Säure oder auf Spuren von Harz zurückzuführen sein, welche meistens auch der reinen α-Säure noch anhaften. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat trat erst nach längerem Stehen eine ganz schwache Trübung ein.

Angew. α-Säure	Gefällt: Bleisalz = α-Säure	Nicht gefällte α-Säure
0,0990 g	0,1520 g = 0,0959 g	0,0031 g = 3,13 %

Es wurden somit rund 3 % der α-Säure nicht gefällt. Da die α-Säure im Hopfen höchstens bis zu 10 %, in den meisten Fällen nicht einmal bis zu 8 % enthalten ist, dürfte dieser kleine Verlust fast gar nicht ins Gewicht fallen. Bei einem 8 %-igen α-Säuregehalt des Hopfens würde die Differenz — 0,24 % betragen. Wie bereits erwähnt, ist zu berücksichtigen, daß dieser geringe Verlust wenigstens zum Teil auch auf nicht mit Bleiacetat fällbares Harz, das in Spuren in der verwendeten α-Säure enthalten war, zurückgeführt werden kann.

In den meisten Fällen dürfte somit bei der quantitativen Bestimmung der α-Säure im Hopfen eine Differenz von rund —0,2 % zu verzeichnen sein. Da bei der Beurteilung verschiedener Hopfensorten in erster Linie Vergleichszahlen in Betracht kommen, spielt dieser geringe Verlust in der Praxis gar keine Rolle.

II. Quantitative Bestimmung der Bitterstoffe und Harze im Hopfen.

A. Vorversuche.

Zunächst wurden Parallelversuche mit nicht zerkleinertem und zerkleinertem Hopfen angestellt, wobei sich ergab, daß bei der Extraktion von zerkleinertem Hopfen

bedeutend mehr extrahiert wird, als bei der Extraktion von ganzem Hopfen, was ja auch vorauszusehen war.

1. Extraktion von nicht zerkleinertem Hopfen mit Petroläther.

8 g Hallertauer Hopfen wurden in einem Kolben mit Marke bei 405 ccm (5 ccm entsprechen dem Volumen des Hopfens) mit etwa 200— 300 ccm Petroläther vom Siedepunkt 30—40° während 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und mit Petroläther bis zur Marke aufgefüllt und bei bedecktem Trichter rasch filtriert. Der Auszug war schön gelb gefärbt und vollständig klar. In diesem Auszuge wurden nun folgende Bestimmungen vorgenommen:

a) Bestimmung der Bitterstoffe durch Titration nach C. J. Lintner[1]): 100 ccm des Auszugs wurden zu diesem Zwecke mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge nach vorhergehendem Zusatz von 80 ccm 96 vol.-%-igem Alkohol und 10 Tropfen Phenolphthalein als Indikator titriert, bis die Flüssigkeit einen deutlichen Stich ins Rote zeigte. Es wurden im lufttrockenen Hopfen 8,85 % Bitterstoffe gefunden.

b) Bestimmung der α-Säure durch Fällung: 200 ccm des Auszugs (entspr. 4 g Hopfen) wurden zur Entfernung des Petroläthers im Vakuum bei 30—40° abdestilliert, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen vollständig weißen Wachs abfiltriert und das klare gelbe Filtrat wie früher auf dem Wasserbade bei 50—60° mit 10 %-igem methylalkoholischem Bleiacetat gefällt. Es entstand sofort ein feiner gelber Niederschlag, der sich beim Umrühren in flockiger Form zu Boden setzte und sich nach dem Erkalten gut filtrieren ließ. Der Niederschlag wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit Methylalkohol ausgewaschen und bei 100—105° getrocknet. Das Filtrat war selbstverständlich durch die übrigen gelösten Harze gelblichgrün gefärbt.

Gefunden wurden: 0,2190 g Bleisalz = 0,1381 g α-Säure in 4 g Hopfen = 3,45 % α-Säure im lufttrockenen Hopfen.

2. Extraktion von zerkleinertem Hopfen mit Petroläther und Äther.

Derselbe Hallertauer Hopfen vom vorigen Versuche wurde nun mittels einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinert und je 8 g davon mit je 300 ccm Petroläther vom Siedepunkt 30—40° und Äther übergossen und wieder 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt.

Beide Auszüge waren gelblichgrün gefärbt. Aufgefüllt wurde auf 400 bezw. 405 ccm. Bemerkenswert ist, daß der Petrolätherauszug aus zerkleinertem Hopfen etwas dunkler gefärbt ist als der Petrolätherauszug aus derselben Menge nicht zerkleinerten Hopfens.

Bestimmt wurden:

Im Petrolätherauszuge:

a) Die Bitterstoffe durch Titration: 16,90 %
b) Die α-Säure durch Fällung: 7,12 „ } im lufttrockenen Hopfen

Gefunden: 0,4512 g Bleisalz = 0,2843 g = 7,12 % α-Säure.

Im Ätherauszuge:

Die Menge der Gesamtharze durch Titration . . . . . 22,34 %

Aus diesen Werten erhält man durch Subtraktion die Menge des β- und γ-Harzes; nämlich:

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1898, **21**, 407.

β Harz = 16,90 – 7,12 = 9,78 %
γ-Harz = 22,34 - 16,90 = 5,44 „

3. Zusammenstellung der Ergebnisse für den Hallertauer Hopfen. (Auf lufttrockenen Hopfen berechnet).

Untersucht	Gesamt-Harz ($\alpha+\beta+\gamma$)	Bitterstoffe ($\alpha+\beta$)	α-Harz	β-Harz	γ-Harz
im ganzen Zustande	—	8,85	3,45 %	5,40 %	—
im zerkleinerten Zustande	22,34	16,90	7,12 „	9,78 „	5,44 %

Der Wassergehalt des Hopfens betrug 6,07 %. Um die großen Differenzen bei der Extraktion von ganzem und zerkleinertem Hopfen nochmals zu zeigen, wurde ein anderer Hopfen (unbekannter Herkunft) im ganzen und im zerkleinerten Zustande mit Petroläther am Rückflußkühler extrahiert und im Extrakt die Bitterstoffe durch Titration und die α-Säure durch Fällung bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

	Bitterstoff	α-Säure
Ganzer Hopfen	10,86 %	3,75 %
Zerkleinerter Hopfen	16,50 „	6,88 „

Der Wassergehalt des Hopfens betrug 9,93 %.

Der Unterschied in den extrahierten Mengen läßt sich dadurch erklären, daß beim zerkleinerten Hopfen die Gewebe auf mechanischem Wege zerrissen werden, sodaß eine bessere Exraktion möglich ist.

Da nur aus zerkleinertem Hopfen richtige Werte durch Extraktion erhalten werden, wurden die folgenden Hopfenanalysen nur mehr mit zerkleinertem Hopfen vorgenommen und die Extraktion nicht mehr am Rückflußkühler, sondern im Soxhlet'schen Extraktionsapparat durchgeführt, da das kleine Volumen des zerkleinerten Hopfens die Anwendung desselben gestattet.

4. Extraktion von Hopfen mit Äther im Soxhlet'schen Apparat.

10 g zerkleinerter Hopfen wurden im Soxhlet'schen Apparat mit Äther so lange extrahiert, bis der abfließende Äther farblos war. Hierzu wurden ungefähr 300 ccm Äther verwendet und die Extraktion dauerte 12—15 Stunden. Später ergab sich, daß eine Extraktionsdauer von 8—10 Stunden genügt, da die leichte Grünfärbung die der Äther nach dieser Zeit noch besitzt, nur noch von Spuren Chlorophyll herrührt. Die Temperatur des Wasserbades stieg bei der Extraktion nicht über 50°.

Der tief dunkelgrün gefärbte Extrakt wurde auf dem Wasserbade bei etwa 40° im Vakuum vom Äther befreit, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert und mit Methylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

a) Bestimmung der α-Säure durch Fällung: Der durch 10%-iges methylalkoholisches Bleiacetat erzeugte Niederschlag erscheint durch die dunkle Farbe der Flüssigkeit schmutziggrün. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther aber ist er schön gelb gefärbt. Das Filtrat war olivengrün gefärbt.

Aus zwei verschiedenen Extraktionen desselben Hopfens wurden für α-Säure folgende Werte erhalten:

Extraktion	Extrakt angewendet	Bleisalz	Gefundene α-Säure
No. 1	10 ccm	0,1035 g	0,0653 g = 6,53 %
	10 „	0,1036 „	0,0654 „ = 6,54 „
	10 „	0,1034 „	0,0652 „ = 6,52 „
	10 „	0,1034 „	0,0652 „ = 6,52 „
No. 2	10 „	0,1011 „	0,0638 „ = 6,38 „
	10 „	0,1013 „	0,0639 „ = 6,39 „

Im Mittel wurden somit 6,48% α-Säure in lufttrockenen Hopfen gefunden.

b) Bestimmung der Gesamtharzmenge: Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm der methylalkoholischen Lösung des Ätherextraktes (= 1 g Hopfen) in einem gewogenen Kölbchen bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschranke bei etwa 80° eingedampft. Gefunden wurden: 0,2016 g = 20,16% und 0,2019 g = 20,19% Gesamtharz im Mittel also 20,18% Gesamtharz.

5. Extraktion von Hopfen mit Petroläther im Soxhlet'schen Apparat.

Derselbe Hopfen, der zu den Versuchen unter 4 gedient hatte, wurde nun in zerkleinertem Zustande mit Petroläther von niedrigem Siedepunkt so lange extrahiert, bis der abfließende Petroläther farblos war. Der erhaltene Extrakt war nicht so stark grün gefärbt wie der Ätherextrakt, da der Petroläther das Chlorophyll weniger extrahiert.

1. Die Bestimmung der α-Säure durch Fällung ergab 6,49%, während im Ätherextrakt 6,48% gefunden wurden. Der mittlere Wert für α-Säure beträgt somit 6,49%.

Aus diesen Zahlen kann man schließen, daß beide Extraktionen erschöpfend waren.

2. Die Bestimmung der Bitterstoffe wurde wie die Bestimmung des Gesamtharzes im Ätherextrakt vorgenommen, da bekanntlich niedrigsiedender Petroläther (Sdp. 30—40°) aus dem Hopfen nur die Bitterstoffe α und β extrahiert, während das γ-Harz ungelöst zurückbleibt.

Es wurden daher 10 ccm der methylalkoholischen Lösung des Petrolätherextraktes in einem gewogenen Kölbchen bis zur Gewichtskonstanz bei etwa 80° im Trockenschranke eingedampft. Gefunden wurden hierbei 15,75% Bitterstoffe. Zur Kontrolle wurde auch die Bestimmung der Bitterstoffe durch Titration nach C. J. Lintner vorgenommen, wobei 15,70% Bitterstoffe erhalten wurden. Der mittlere Wert für Bitterstoffe beträgt somit im vorliegenden Hopfen 15,73%.

Die Ergebnisse waren somit folgende:

1	2	3	4	5	6
Ätherextrakt (Gesamt-Harze $\alpha + \beta + \gamma$)	Petrolätherextrakt (Bitterstoffe $\alpha + \beta$)	α-Harz (durch Fällung)	β-Harz (2 – 3)	γ-Harz (1 – 2)	Wasser
20,18	15,73	6,49	9,24	4,45	9,93 %

B. Analysengang zur Bestimmung der Harze und Bitterstoffe im Hopfen.

Der systematische Gang zur Bestimmung der Harze bezw. Bitterstoffe im Hopfen gestaltet sich nach den vorausgegangenen Untersuchungen, wie folgt:

1. Ätherextraktion mit Bestimmung der α-Säure und der Gesamtharzmenge.

10 g zerkleinerter Hopfen werden im Soxhlet'schen Apparat so lange mit Äther extrahiert, bis der abfließende Äther farblos ist. Es genügen meistens 8—10 Stunden. Der so erhaltene tief dunkelgrün gefärbte Extrakt wird nun auf dem Wasserbad bei etwa 40° im Vakuum vom Äther befreit, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen weißen Wachs abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Methylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

a. Bestimmung der α-Säure: 10 ccm dieser methylalkoholischen Lösung (entspr. 1 g Hopfen) werden in ein kleines Becherglas gebracht, mit Methylalkohol etwas verdünnt und nun auf dem Wasserbad auf 50—60° erhitzt Hierauf wird mit 1%-iger methylalkoholischer Bleiacetatlösung so lange versetzt, bis ein Tropfen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit auf Filtrierpapier gebracht mit einem Tropfen Schwefelkaliumlösung eine bräunliche Färbung erzeugt. Zur Fällung von 10 ccm (= 1 g Hopfen) genügen meistens 10—15 ccm der 1%-igen Bleiacetatlösung. Man verfährt daher am geeignetsten in der Weise, daß man bei 50—60° auf dem Wasserbad zunächst mit weniger Bleiacetat (etwa 5 ccm) versetzt, den entstandenen Niederschlag mit einem Glasstab aufwirbelt, absitzen läßt und dann die Bleireaktion anstellt. Tritt dieselbe noch nicht ein, so gibt man 2—3 ccm des Fällungsmittels wieder zu und fährt so fort, bis eben durch die Bleireaktion ein kleiner Überschuß des Fällungsmittels nachzuweisen ist. Sobald dies der Fall ist, hält man unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab die Temperatur ungefähr 5 Minuten lang auf 50—60°, läßt darauf bei gewöhnlicher Temperatur absitzen und filtriert dann noch warm durch einen vorher mit Asbest präparierten und gewogenen Gooch-Tiegel. Das gelbe Filtrat muß vollständig klar und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther schön gelb sein.

Anfangs wurden 40 ccm der methylalkoholischen Lösung mit 10%-igem Bleiacetat gefällt. Dabei wurden aber meistens zu niedrige Ergebnisse erhalten, da hierbei ein größerer Überschuß des Fällungsmittels viel weniger leicht zu vermeiden ist. Ferner hat es noch den Nachteil, daß man mit den zur Verfügung stehenden 100 ccm der methylalkoholischen Extraktlösung höchstens zwei Fällungen vornehmen kann.

b) Bestimmung der Gesamtharzmenge: 10 ccm der methylalkoholischen Extraktlösung (entsprechend 1 g Hopfen) werden in einem vorher gewogenen Kölbchen im Trockenkasten bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols längere Zeit (etwa 4—5 Stunden) auf ungefähr 80° erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten wird gewogen. Man erhält so direkt die Gesamtharzmenge, da das Hopfenöl verdampft und die übrigen Bestandteile fast gar nicht ins Gewicht fallen.

2. Petrolätherextraktion mit Bestimmung der Weichharze (Bitterstoffe).

10 g zerkleinerter Hopfen werden im Soxhlet'schen Apparat so lange mit niedrig siedendem Petroläther (30—40°) extrahiert, bis der abfließende Petroläther farblos ist, was meistens nach 8—10 Stunden der Fall ist. Der etwas weniger stark grün gefärbte Petrolätherextrakt wird ebenfalls auf dem Wasserbade bei etwa 40° im Vakuum vom Petroläther befreit, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen weißen Wachs abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Methylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

Zur Bestimmung der Bitterstoffe werden 10 ccm der methylalkoholischen Extraktlösung wieder in ein gewogenes Kölbchen gebracht und im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz auf etwa 80° erhitzt.

Die Bitterstoffe können auch nach dem Verfahren von C. J. Lintner titrimetrisch bestimmt werden.

Nach diesem Analysengang wurden nun fünf weitere Hopfen der 1908-er Ernte untersucht, nämlich Spalter, Saazer, Auschaer Grünhopfen, Auschaer Rothopfen und Elsässer Hopfen.

Sämtliche Wasserbestimmungen wurden mit ganzem Hopfen ausgeführt, indem 2—3 g Hopfen in Trockengläschen 11 Stunden im Lufttrockenschrank getrocknet wurden.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Bezeichnung des Hopfens	Wasser %	Gesamtharz ($\alpha+\beta+\gamma$) %	Bitterstoffe ($\alpha+\beta$) %	α-Säure %	β-Säure %	γ-Harz %
Spalter Hopfen . .	10,98	17,74	14,79	5,65	9,14	2,95
Saazer Hopfen . .	10,78	17,85	15,75	5,86	9,89	2,10
Auschaer Grünhopfen	10,47	13,93	9,86	1,61	8,25	4,07
Auschaer Rothopfen .	10,88	18,49	16,07	4,31	11,76	2,42
Elsässer Hopfen .	10,01	16,73	14,55	6,39	8,16	2,18

Auffallend ist der niedrige Gehalt an Gesamtharz und Bitterstoffen des Auschaer Grünhopfens gegenüber dem Auschaer Rothopfen.

III. Bestimmung der Hopfenharze im Lupulin.

In dem zur Untersuchung vorliegenden Lupulin wurden zunächst folgende Bestimmungen ausgeführt:

Wasser	Stickstoff	Proteine	Hopfenöl
1,10	0,77	4,81	1,95 %

Es wurde nun versucht, den Analysengang der Hopfenuntersuchung oder vielmehr die Extraktionsmethoden der letzteren auch auf die Bestimmung der Harze im Lupulin anzuwenden. Es wurden daher in der gleichen Weise wie beim zerkleinerten Hopfen Extraktionsversuche mit Äther und Petroläther angestellt.

A. Extraktion von Lupulin mit Äther im Soxhlet'schen Apparat.

10 g Lupulin wurden im Soxhlet'schen Apparat mit Äther so lange extrahiert, bis der abfließende Äther farblos war. Eine Probe des abfliessenden Äthers zeigte nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase, daß die Extraktion vollständig war. Der farblos abfließende Äther ist somit ein Zeichen für vollständige Extraktion. Der Äther wurde hierauf im Vakuum auf dem Wasserbade bei 30—40° abdestilliert, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert und mit Methylalkohol auf 200 ccm aufgefüllt. Die so erhaltene alkoholische Lösung war schön braun gefärbt.

a) Bestimmung der α-Säure durch Fällung: Zur Fällung wurden

nmmer 10 oder 20 ccm der methylalkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bei 50—60° so lange mit methylalkoholischem Bleiacetat (10 %-igem und 1 %-igem) versetzt, bis gerade die Bleireaktion mit Schwefelkaliumlösung eintrat. Es wurde dann noch eine Zeitlang unter Umrühren auf 50—60° gehalten, nach dem Absitzen noch warm filtriert und mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen. Auf diese Weise wurden vollkommen klare, goldgelbe Filtrate erhalten. Die Niederschläge wurden bei 100—105° getrocknet und waren schön gelb gefärbt.

Es wurden folgende Werte für α-Säure im Lupulin gefunden:

Extrakt angewendet	Bleisalz	α-Säure gefunden
20 ccm	0,3062 g	0,1932 g = 19,32 %
20 „	0,2960 „	0,1867 „ = 18,67 „
10 „	0,1471 „	0,0928 „ = 18,56 „
10 „	0,1487 „	0,0938 „ = 18,76 „
10 „	0,1512 „	0,0954 „ = 19,04 „
10 „	0,1514 „	0,0955 „ = 19,10 „
		Mittel 18,83 %

b) Bestimmung des Gesamtharzes. Zur Extraktbestimmung wurden 10 ccm der methylalkoholischen Lösung (entsprechend 0,5 g Lupulin) in einem gewogenen Kölbchen bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols im Trockenschranke auf etwa 80° erhitzt.

Gefunden wurden an Gesamtharz:

0,3519 g = 70,38 % } Mittel
0,3518 g = 70,36 „ } 70,37 %

2. Extraktion von Lupulin mit Petroläther im Soxhlet'schen Apparat.

Es wurde mit 10 g Lupulin genau in derselben Weise wie bei der Extraktion mit Äther verfahren. Zu bemerken ist, daß die methylalkoholische Extraktlösung viel heller (hellgelb) gefärbt ist, als die methylalkoholische Lösung des Ätherextraktes aus der gleichen Menge Lupulin.

Bei der Bestimmung der α-Säure durch Fällung mittels Bleiacetats zeigte sich sofort, daß Lupulin durch Petroläther direkt sehr unvollständig extrahiert wird, da die höchsten Werte, die für α-Säure gefunden wurden, 6,04 % und 6,00 % statt 18,83 % betrugen.

Auch die Bestimmung der Bitterstoffe ergab viel zu niedrige Werte, wie sich später zeigte. Es wurden folgende Werte gefunden:

In 10 ccm (= 0,5 g Lupulin): 0,0933 g = 18,66 % } Mittel
„ 10 „ (= 0,5 g „): 0,0946 g = 18,92 % } 18,79 %

Beim folgenden Versuch wurde ein Bitterstoffgehalt von 54,56 % gefunden.

Die Extraktion von Lupulin mit Petroläther vom Siedepunkt 30—40° war also sehr unvollkommen.

Auf diese Erscheinung hat bereits Seyffert[1]) hingewiesen. Er nimmt an, daß die Harze in den Lupulindrüsen in der Weise verteilt sind, daß eine äußere und eine

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1892, 25, 31.

innere in Petroläther lösliche Harzmasse durch eine dünne Schicht in Petroläther unlöslichen γ-Harzes voneinander getrennt sind.

Da nun Lupulin nur schlecht auf mechanischem Wege zu zerkleinern ist, läßt sich auf diese Weise das eigenartige Verhalten von Petroläther beim Extrahieren von Lupulin erklären.

3. Extraktion des Ätherextraktes mit Petroläther.

Da die direkte Extraktion von Lupulin mit Petroläther nur sehr unvollkommen gelang, wurde versucht, das Lupulin zunächst mit Äther vollständig zu extrahieren und den nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen Ätherextrakt nun mit niedrig siedendem Petroläther zu extrahieren, also eine indirekte Extraktion mit Petroläther durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g Lupulin zunächst im Soxhlet'schen Apparat genau wie früher mit Äther behandelt und nach beendigter Extraktion der Äther wieder auf dem Wasserbade bei 30—40° im Vakuum abdestilliert. Der so erhaltene dickflüssige nnd braun gefärbte Rückstand, der der Hauptsache nach aus α-, β- und γ-Harz bestand, wurde nun mit Petroläther vom Siedepunkt 30—40° übergossen und etwa 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dabei blieb das in Petroläther unlösliche γ-Harz zurück, während die Bitterstoffe in Lösung gingen. Da das unlösliche γ-Harz an den Wandungen des Kölbchens fest haften blieb, konnte es nach dem quantitativen Ausspülen des Kölbchens mit Petroläther und Trocknen direkt gewogen werden.

Aus 10 g Lupulin wurden erhalten:

γ-Harz: 1,6127 g = 16,13 % } Mittel
„ 1,5770 g = 15,77 „ } 15,95 %

Der Petrolätherextrakt wurde nun auf dem Wasserbade bei etwa 40° im Vakuum von Petroläther befreit, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert, ausgewaschen und mit Methylalkohol auf 200 ccm aufgefüllt. Diese methylalkoholische Lösung war gelb gefärbt und zwar dunkler als der methylalkoholische Petrolätherextrakt, der aus der gleichen Menge Lupulin durch direkte Extraktion mit Petroläther erhalten worden war. Dieser Farbenunterschied spricht ebenfalls deutlich dafür, daß die direkte Extraktion von Lupulin mit Petroläther nicht vollständig ist, was ja auch die α-Säurebestimmung und die Bitterstoffbestimmung im direkten Petrolätherextrakt bewiesen haben.

In dem oben durch indirekte Extraktion erhaltenen, in methylalkoholischer Lösung befindlichen Petrolätherextrakt wurden nun folgende Bestimmungen vorgenommen:

1. Bestimmung der α-Säure: Die Fällung wurde in der methylalkoholischen Lösung mit 10%-igem methylalkoholischem Bleiacetat wie im Lupulinextrakt auf Seite 252 vorgenommen. Die Ergebnisse waren folgende:

Angew. Lösung	Bleisalz	α-Säure gefunden
10 ccm	0,1459 g	0,0921 g = 18,42 %
10 „	0,1465 „	0,0924 „ = 18,48 „
10 „	0,1458 „	0,0920 „ = 18,40 „
10 „	0,1477 „	0,0932 „ = 18,64 „
		Mittel 18,49 %

Bei der direkten Extraktion mit Äther wurde für α-Säure der Wert 18,83 % gefunden.

Aus den beiden Ergebnissen, die annähernd übereinstimmen, ist zu ersehen, daß bei der indirekten Extraktion von Lupulin mit Petroläther ebenfalls eine vollkommene Extraktion erzielt wird, was vor allem für die nun folgende Bestimmung der Bitterstoffe wichtig ist.

2. Bestimmung der Bitterstoffe: Wie bei der Bestimmung der Gesamtharzmenge im Ätherextrakt auf Seite 253 wurden auch hier immer 10 ccm der methylalkoholischen Lösung (entsprechend 0,5 g Lupulin) im Trockenschranke bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols (3 Stunden) auf 70—80° erhitzt.

Es wurde an Bitterstoffen gefunden:

1. Analyse:	0,2735 g	= 54,70 %	Mittel 54,56 %
„	0,2731 „	= 54,62 „	
2. Analyse:	0,2717 „	= 54,34 „	
„	0,2729 „	= 54,58 „	

Der auffallende Unterschied zwischen der unvollständigen direkten Extraktion von Lupulin mit Petroläther und den beiden erschöpfenden Lupulinextraktionen (indirekte Extraktion mit Petroläther und Extraktion mit Äther) ist deutlich in folgender Übersicht zu sehen:

	Direkte Extraktion mit Petroläther	Indirekte Extraktion mit Petroläther	Direkte Extraktion mit Äther
α-Säure	6,02 %	18,49 %	18,83 %
Bitterstoffe	18,79 „	54,56 „	—

In dem zur Untersuchung vorliegenden Lupulin wurden somit folgende Werte ermittelt:

Gesamtharz ($\alpha+\beta+\gamma$)	Bitterstoffe ($\alpha+\beta$)	α-Säure	β-Säure	γ-Harz	Wasser
70,37	54,56	18,83	35,73	15,81	1,01 %

Zu bemerken ist noch, daß der durch Subtraktion erhaltene Wert von 15,81 % für γ-Harz mit dem auf Seite 254 durch Wägung erhaltenen Wert für γ-Harz (15,95 %) ziemlich gut übereinstimmt.

Die Bestimmung der Hopfenharze im Lupulin wäre somit nach folgenden Schema durchzuführen:

Analysengang zur Bestimmung der Hopfenharze im Lupulin.

1. Ätherextraktion zur Bestimmung der α-Säure und der Gesamtharzmenge.

10 g Lupulin werden im Soxhlet'schen Apparat mit Äther so lange extrahiert, bis der abfließende Äther farblos ist. Hierauf wird der Äther im Vakuum auf dem Wasserbade bei etwa 40° abdestilliert, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert, ausgewaschen und mit Methylalkohol auf 200 ccm aufgefüllt.

a) Bestimmung der α-Säure durch Fällung: Am besten werden auch hier 10 ccm der alkoholischen Lösung mit 1 %-igem methylalkoholischen Bleiacetat bis zum Eintreten der Bleireaktion mit Schwefelkaliumlösung versetzt und genau wie bei der Hopfenanalyse verfahren.

b) Bestimmung der Gesamtharzmenge: Es wird genau wie bei der Hopfenanalyse verfahren: 10 ccm Extrakt werden etwa 3 Stunden lang im Trockenschranke auf 70—80° erhitzt.

2. Extraktion des Ätherextraktes mit Petroläther zur Bestimmung der Bitterstoffe und des γ-Harzes.

Zunächst wird wie unter 1. des Analysenganges verfahren. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand (Gesamtharzmenge) nicht in Alkohol gelöst, sondern mit niedrig siedendem Petroläther (30—40°) übergossen und etwa 8—10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das im Kolben zurückbleibende γ-Harz wird nach dem Auswaschen mit Petroläther getrocknet und gewogen. Der Petrolätherextrakt wird auf dem Wasserbade bei 30—40° im Vakuum vom Petroläther befreit, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert, ausgewaschen und mit Methylalkohol auf 200 ccm aufgefüllt.

Die Bestimmung der Bitterstoffe erfolgt wie bei der Bestimmung der Gesamtharzmenge unter 1b. Zur Kontrolle kann man auch die titrimetrische Bestimmung nach C. J. Lintner, sowie eine α-Säurebestimmung in diesem Petrolätherextrakt durchführen.

V. Über den Verharzungsvorgang.

Der Begriff „Harz" — so schreibt Tschirch in seinem Werke: Die Harze und die Harzbehälter — ist kein chemischer und kein physikalischer. Er ist, wie der Begriff Gerbstoff, ein der Praxis des Lebens entstammender. Er ist die Summe der Eigenschaften, die einem pflanzlichen Produkt den Namen Harz verschafft. Diese Eigenschaften sind: Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol und Äther oder einem von beiden, relative Schwerlöslichkeit in Petroläther, Erweichen beim Erwärmen, Schmelzbarkeit zu einer mehr oder weniger klaren, klebrigen Flüssigkeit, Klebrigkeit der Lösungen u. s. w. Es sind also vorwiegend physikalische Eigenschaften, die hier in Betracht kommen. Polymerisationen sind für den Charakter der Harze nicht entscheidend.

Mit dem Studium der Verharzung der im Hopfen vorkommenden Bittersäuren haben sich bereits verschiedene Forscher beschäftigt. Infolge der Klebrigkeit des Materials, der fortschreitenden Veränderung und der Kompliziertheit dieser Verbindungen haben die Untersuchungen auf diesem Gebiet noch lange nicht zu einem abschließenden Ergebnisse geführt. So besitzt die Lupulinsäure, wie schon Seyffert[1]), v. Antropoff[2]) und Bungener[3]) erwähnen, die Eigenschaft, beim Verweilen an der Luft allmählich unter Entwickelung eines Geruches nach Fettsäuren in ein gelbes Harz überzugehen. Besonders leicht erfolgt dieser Übergang, wenn den Krystallen noch Spuren des Lösungsmittels anhaften, oder auch beim Eindampfen oder Eindunstenlassen der ätherischen oder alkoholischen Lösungen der Säure, sowie durch längeres Erhitzen der Säure auf 100°. Hierbei entsteht ein gelbes, sich später braun färbendes, Harz von zähflüssiger Konsistenz und klebriger Beschaffenheit. Daß hierbei der Sauerstoff der Luft mit beteiligt ist, wurde experimentell bewiesen.

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1892, **15**, 31.
[2]) Daselbst 1896, **19**, 1.
[3]) Daselbst 1891, **14**, 357.

Barth gelangte bezüglich der Verharzung der Lupulinsäure zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Verharzung findet eine Sauerstoffaufnahme statt, da der Kohlenstoffgehalt des Harzes niedriger ist als der der krystallisierten Säure.

2. Wenn der Verharzungsprozeß bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht tritt der Geruch nach Fettsäuren auf; bei dem durch Erhitzen auf 100° erhaltenen Harze ist derselbe nicht vorhanden, da diese Säuren bei dieser Temperatur weggehen, was aus der Gewichtsabnahme unter diesen Verhältnissen hervorgeht.

3. Wie die Zahlen für die Molekulargewichte zeigen, ist der Verharzungsprozeß auch von einer Polymerisation begleitet. Das Äquivalentgewicht erleidet durch die Verharzung offenbar keine wesentliche Veränderung.

Bisher war die Verharzung der α-Säure nicht Gegenstand einer Untersuchung. Es wurde daher zu den Versuchen über Verharzung reine α-Säure verwendet. Diese eignet sich hierzu am besten, weil nur die reine α-Säure, nicht aber das aus ihr entstandene Harz mit Bleiacetat einen Niederschlag gibt, sodaß man mittels dieses Reagens den Verlauf der Verharzung verfolgen kann.

Zunächst wurden Versuche angestellt, um die Ursache der Verharzung zu erforschen:

1. 0,4440 g reine α-Säure wurden der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt. Nach 10 Tagen zeigte die Säure fast gar keine äußerliche Veränderung. Es trat eine Abnahme um 0,0007 g = 0,15% ein.

2. Reine α-Säure wurde in Äther gelöst und bei Luftzutritt langsam auf einem Uhrglase verdampft. Der erhaltene Rückstand war undurchsichtig und die alkoholische Lösung desselben gab mit alkoholischem Bleiacetat sofort einen starken, gelben Niederschlag. Ebenso verhalten sich alkoholische Lösungen Luftsauerstoff gegenüber. Auf reine α-Säure scheint also der Luftsauerstoff gar keinen Einfluß auszuüben, es findet daher keine Autoxydation statt, während β-Säure nach den Untersuchungen von Barth, wie bereits erwähnt, durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert wird. Erst bei längerem Durchleiten von Luft durch die alkoholische Lösung der α-Säure tritt Verharzung ein, während sich sonst alkoholische Lösungen der reinen α-Säure monatelang unverändert aufbewahren lassen. Der Luftsauerstoff scheint also bei der Verharzung nicht ausschlaggebend zu sein, wenigstens scheint er nicht die Ursache der Verharzung zu bilden.

3. Eine Probe reiner α-Säure wurde in Alkohol gelöst und durch die gelbe Lösung eine Stunde lang Luft hindurchgeleitet. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Exsiccator hinterblieb eine stark klebrige, durchsichtige, hellgelbe Masse, die den charakteristischen Geruch nach Acetessigester besaß. Die harzige Masse wurde nun in Äther gelöst und im Exsiccator verdampft. Es resultierte eine durchsichtige, schön gelbe, klebrige Masse. Die ätherische Lösung erstarrte also nicht mehr krystallinisch, was sonst bei reiner, unveränderter α-Säure immer der Fall ist. In der gelben alkoholischen Lösung dieses Rückstandes entstand auch mit alkoholischem Bleiacetat kein Niederschlag mehr.

Charakterisch für die Verharzung der α-Säure scheint also immer das Zerfließen der Säure zu einer mehr oder weniger durchsichtigen Masse zu sein, welche in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat keinen Niederschlag mehr gibt.

Früher erhielt ich bei der Darstellung der α-Säure aus dem Bleisalz öfter eine Säure, welche anfangs die Eigenschaften reiner α-Säure zeigte, innerhalb weniger

Tage aber vollständig verharzte. Es gelang mir aber nicht, die Ursache dieser plötzlichen Verharzung festzustellen, jedenfalls spielt dabei die Reinheit des Bleisalzes, aus welchem die Säure freigemacht wird, eine große Rolle.

Um einen etwaigen Einfluß des Lösungsmittels nachzuweisen, wurden kleine Proben reiner α-Säure in Benzol, Eisessig und Methylalkohol gelöst und die gelben Lösungen an der Luft der Verdunstung überlassen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die Säure in fester, vollkommen trockener Form wieder erhalten, eine Verharzung war also nicht zu bemerken. Die alkoholischen Lösungen gaben auch mit alkoholischem Bleiacetat sofort einen starken gelben Niederschlag.

Ferner wurden zwei weitere Proben reiner α-Säure mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure übergossen und der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Auch hier trat keine Verharzung ein.

Reine α-Säure ist also fremden Einflüssen gegenüber viel widerstandsfähiger als bis jetzt angenommen worden ist.

Um zu sehen, welchen Einfluß die Reinheit des Bleisalzes bei der Darstellung der α-Säure spielt, wurde α-Säure aus Bleisalz hergestellt, wie es direkt aus Lupulinextrakten durch Fällen mit Bleiacetat erhalten wird, das also vorher nicht durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt worden war. Die Zersetzung wurde wie früher bei gereinigtem Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und Äther vorgenommen. Die so erhaltene ätherische Lösung der freien Säure besaß nicht die schöne goldgelbe Farbe der reinen α-Säurelösungen, sondern war rotbraun gefärbt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen im Vakuumexsiccator wurde eine rotbraune, stark klebrige, harzige Masse erhalten, in welcher jedoch zahlreiche Kryställchen eingebettet waren. Es gelang also nicht mehr, die ganze Masse zum Krystallisieren zu bringen. Die alkoholische Lösung dieser braunen Masse gab mit Bleiacetat noch einen Niederschlag. Es war also nur eine teilweise Verharzung eingetreten. Bemerkenswert ist, daß aus demselben Bleisalz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sehr schön krystallisierte α-Säure erhalten wurde. Die Reinheit des Ausgangsmaterials spielt daher eine große Rolle bei der Verharzung.

Wie bereits Barth erwähnt, erfolgt die Verharzung rasch bei längerem Erhitzen der Säure auf 100°. Es wurden daher auch Versuche angestellt über das Verhalten reiner α-Säure beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Erhitzt man reine α-Säure im Trockenschranke längere Zeit auf 100°, so erhält man eine geschmolzene Masse, die in dicker Schicht braun aussieht, fest und spröde ist und sich leicht zu einem braunschwarzen Pulver zerreiben läßt, das ausgesprochen nach Fettsäuren, besonders nach Valeriansäure riecht. Beim Erhitzen findet zugleich eine Gewichtsabnahme statt.

Dieses braunschwarze Pulver löste sich in Alkohol je nach der Konzentration mit brauner bis schwarzbrauner Farbe vollständig auf, während sich in niedrig siedendem Petroläther nur ein Teil mit gelber Farbe löste. In dieser alkoholischen Lösung entstand mit alkoholischem Bleiacetat kein Niederschlag mehr, sondern erst nach längerem Stehen eine ganz schwache Trübung. Die α-Säure war etwa 30 Stunden lang auf 100° erhitzt worden. Die Elementaranalyse des schwarzbraunen Pulvers ergab folgende Werte:

Angew. Substanz	Gefunden: Kohlensäure	Gefunden: Wasser	Daraus berechnet sich: Kohlenstoff	Daraus berechnet sich: Wasserstoff
0,1451 g	0,3635 g	0,1050 g	68,32 %	8,04 %
0,1620 „	0,4081 „	0,1059 „	68,67 „	7,26 „
0,1902 „	0,4704 „	0,1330 „	67,45 „	7,77 „
0,1337 „	0,3343 „	0,0922 „	68,19 „	7,66 „
0,1503 „	0,3734 „	0,1045 „	67,88 „	7,73 „
		Mittel	68,10 „	7,69 „

Nach der von Schnell ermittelten Formel $C_{20}H_{32}O_5$ berechnet sich für die reine, nicht erhitzte α-Säure ein Gehalt von 68,18 % Kohlenstoff und 9,09 % Wasserstoff.

Für reine, nicht erhitzte α-Säure wurden nach den Angaben von Schnell[1]) von anderen Autoren folgende Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden:

	Lintner und Bungener		Barth		Landsiedl und Bamberger		Seyffert			
Kohlenstoff	67,86	69,03	68,83	69,07	68,78	68,73	68,79	70,60	71,31	71,10 %
Wasserstoff	8,74	8,01	8,36	8,39	8,77	8,34	8,15	8,55	8,50	8,19 „

Der Kohlenstoffgehalt ist demnach bei der erhitzten (68,10 %) und der nicht erhitzten α-Säure (68,18 %) nicht wesentlich verschieden. Dagegen beträgt die Differenz des Wasserstoffgehaltes 9,09—7,69 = 1,40 %.

Es muß daher beim Erhitzen, also bei der Verharzung, eine Sauerstoffaufnahme stattgefunden haben. Barth hat dasselbe für die β-Säure nachgewiesen; er fand den Kohlenstoffgehalt der erhitzten β-Säure um rund 3 % — 72,52 und 72,45 % statt 75 % — niedriger als bei der krystallisierten Säure. Ferner beobachtete er, daß die Gewichtsabnahme der erhitzten β-Säure um so größer ist, je länger die Säure bei 100° verweilte. Gerade bezüglich dieser Gewichtsveränderungen machte ich bei der erhitzten α-Säure interessante Beobachtungen, welche durch die nachfolgenden Tabellen und Kurventafeln veranschaulicht werden sollen.

Zunächst wurde noch das Verhalten der α-Säure beim Erhitzen im Vakuum untersucht.

Es wurden 0,2040 g reine α-Säure auf 50° C, also unterhalb des Schmelzpunktes, etwa 1 Stunde lang im Vakuumtrockenschrank erhitzt. Es trat nur ein Schmelzen am Rande ein, ohne daß ein Gewichtsverlust beobachtet werden konnte. Hierauf wurde weiter auf 60° im Vakuum 1 Stunde lang erhitzt. Dabei trat vollständiges Schmelzen der Säure ein und die Gewichtsabnahme betrug 0,0002 g = 0,10 %. Bei weiterem Erhitzen im Vakuum auf 100° wurde eine Gewichtsabnahme um 0,0060 g = 2,94 % beobachtet.

Genauer wurde die Gewichtsveränderung der α-Säure beim Erhitzen ohne Vakuum verfolgt.

1. Verhalten der α-Säure beim Erhitzen auf 70°.

0,1163 g krystallisierte α-Säure wurden mehrere Stunden hintereinander auf 70° erhitzt und nach jeder Stunde die Gewichtsveränderung festgestellt. Diese betrug:

Nach 1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
+ 1 29	+ 1,55	— 1,81	— 0,86	— 2,75	— 3,01	— 3,44	— 3,53 %

[1]) Dissertation, München 1904, S. 14.

[Fortsetzung S. 22.]

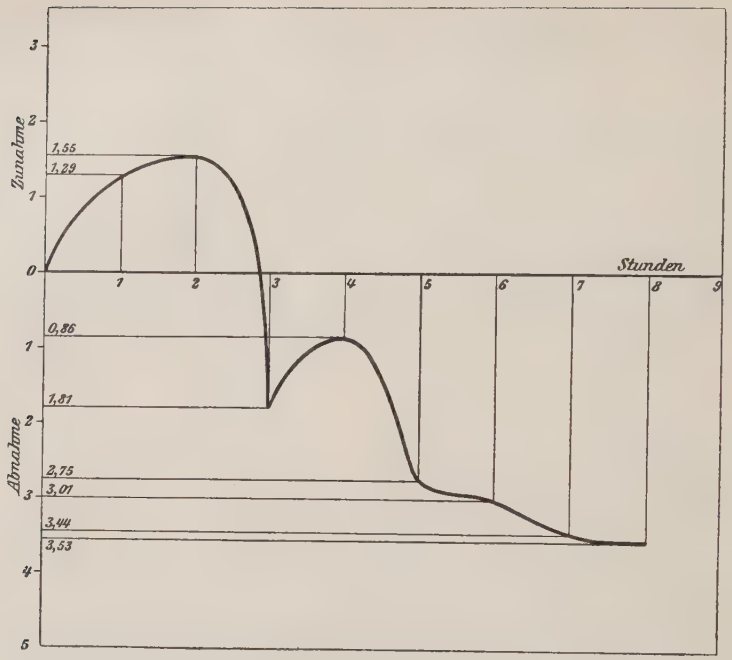

Fig. 1. Erhitzung auf 70°.

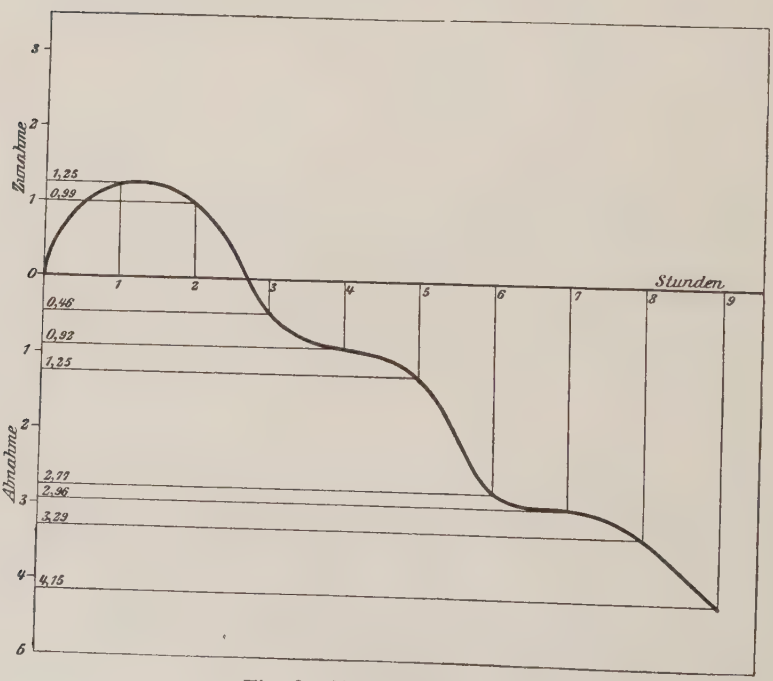

Fig. 2. Erhitzung auf 80°.

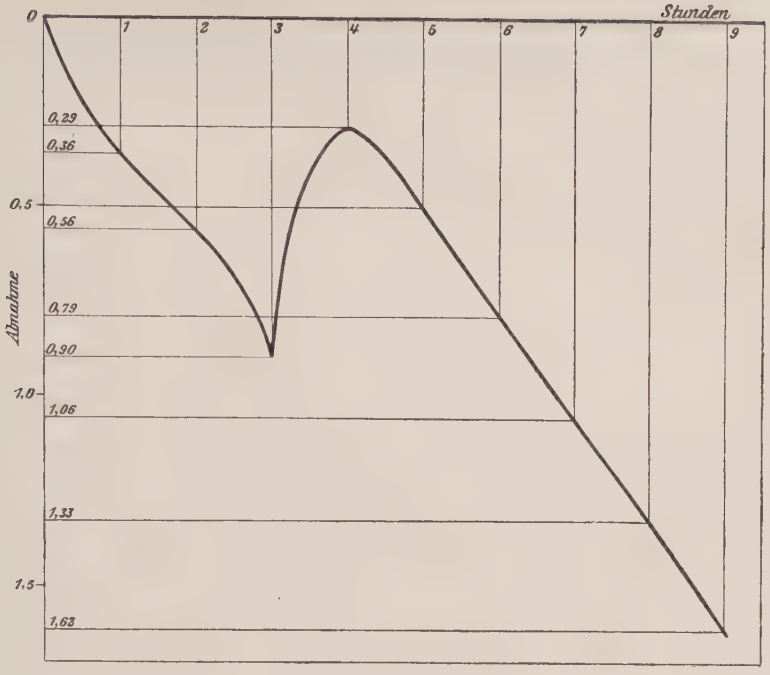

Fig. 3. Erhitzung auf 90°.

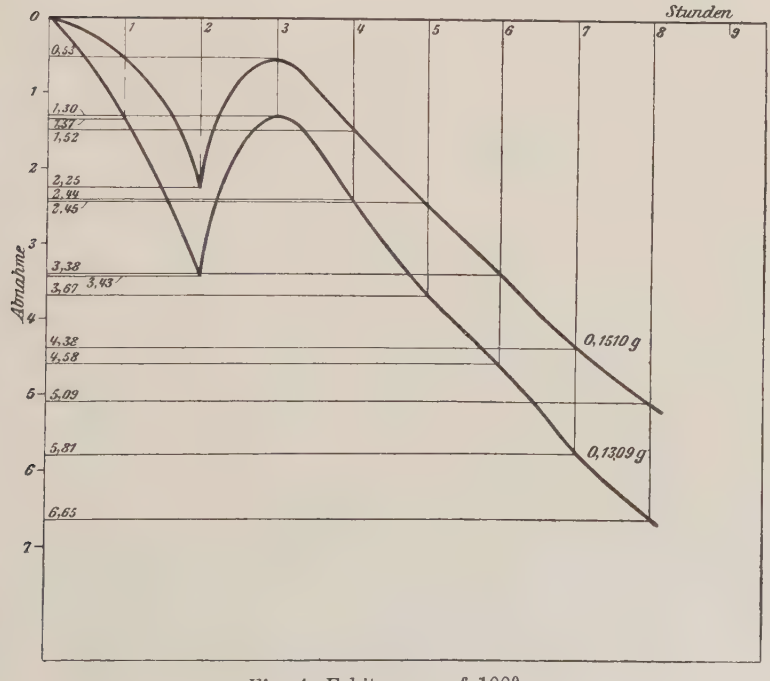

Fig. 4. Erhitzung auf 100°.

[Fortsetzung von S. 19.]

Wie aus obigen Zahlen und der Kurventafel Fig. 1 (S. 20) ersichtlich ist, nimmt die α-Säure beim Erhitzen auf 70° zunächst an Gewicht zu. Bei weiterem Erhitzen findet dann eine Gewichtsabnahme statt bis zu einem gewissen Punkte, bei welchem wiederum eine Zunahme eintritt, worauf dann wieder eine Abnahme erfolgt.

2. Verhalten der α-Säure beim Erhitzen auf 80°.

0,1518 g Säure wurden 11 Stunden auf 80° erhitzt und nach jeder Stunde die Gewichtsveränderung festgestellt. Diese betrug:

Nach	1	2	3	4	5	6	7	8
	+ 1,25	+ 0,99	— 0,46	— 0,92	— 1,25	— 2,77	— 2,96	— 3,29

Nach	9	10	11 Stunden
	— 4,15	— 3,82	— 4,22 %

Auch hier tritt, wie aus den vorstehenden Zahlen und der Kurventafel Fig. 2 (S. 260) ersichtlich ist, zunächst eine Zunahme ein, worauf dann eine Abnahme erfolgt.

3. Verhalten der α-Säure beim Erhitzen auf 90°.

0,4440 g Säure wurden 9 Stunden lang auf 90° erhitzt und nach jeder Stunde die Gewichtsveränderung festgestellt; diese betrug:

Nach 1	2	3	4	5	6	7	8	9 Stunden
— 0,36	— 0,56	— 0,90	— 0,29	— 0,50	— 0,79	— 1,06	— 1,33	— 1,62 %

Hier trat also kein Ansteigen des ursprünglichen Wertes mehr ein, sondern sofort eine Abnahme, die aber erst nach 4 Stunden stetig verlief; vergl. die Kurventafel Fig. 3 (S. 261). Wahrscheinlich verflüchtigt sich zuerst ein Teil der Säure, worauf dann Oxydation eintritt.

4. Verhalten der α-Säure beim Erhitzen auf 100°.

Es wurden zwei Parallelversuche mit 0,1510 g (I) und 0,1309 g (II) Säure in der gleichen Weise wie oben angestellt. Die Abnahme betrug:

Nach	1	2	3	4	5	6	7	8	16 Stdn.
I	— 0,53	— 2,25	— 0,53	— 1,52	— 2,45	— 3,38	— 4,38	— 5,09	— 1,55 %
II	— 1,37	— 3,43	— 1,30	— 2,44	— 3,67	— 4,58	— 5,81	— 6,65	— 1,96 „

Wie bei 90° findet auch hier kein Ansteigen der ursprünglichen Werte statt, sondern sofort eine Abnahme, welche bereits nach 3 Stunden stetig verläuft und erst nach längerem Erhitzen wieder eine Zunahme erfährt.

Ferner ist ersichtlich, daß die prozentuale Abnahme für verschiedene Mengen α-Säure nicht dieselbe ist, wohl aber das Verhältnis der Abnahmen, was sehr deutlich durch den ähnlichen Verlauf der beiden Kurven in der Tafel Fig. 4 (S. 261) zum Ausdruck kommt.

Interessant ist auch bei diesen Versuchen die dabei auftretende Farbenänderung. Nach einstündigem Erhitzen auf höhere Temperaturen ist die Säure bezw. das daraus entstandene Harz noch schön hellgelb gefärbt. Je länger man jedoch erhitzt, desto dunkler färbt sich das Harz, bis man schließlich eine schwarzbraun bis schwarz aussehende Masse erhält, die sich in Alkohol je nach der Konzentration mit hellbrauner bis schwarzbrauner Farbe löst.

Diese Dunklerfärbung sowie die damit verbundene Verharzung der Säure muß der absorbierten Sauerstoffmenge proportional sein. Erhitzt man nämlich reine α-Säure nur 3 Stunden lang im Lufttrockenschranke auf 100°, so tritt Dunklerfärbung und damit auch Verharzung ein, was am besten damit nachgewiesen werden kann, daß in der dunkelbraunen alkoholischen Lösung dieses Harzes mit Bleiacetat kein Niederschlag mehr entsteht.

Eine andere Probe derselben α-Säure wurde nun doppelt so lang, also während 6 Stunden, im Kohlensäurestrome auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Säure vollständig zu einer undurchsichtigen, krystallinischen, gelben Masse, die sich in Alkohol mit goldgelber Farbe löste. Es trat also bei Ausschluß von Sauerstoff keine Dunklerfärbung ein und in der alkoholischen Lösung der erhitzten Säure entstand mit Bleiacetat sofort ein starker gelber Niederschlag. Die α-Säure hatte sich also nicht verändert.

Da die α-Säure, wie später nachgewiesen werden wird, mindestens zwei doppelte Bindungen enthält, kann man sich die Oxydation beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in der Weise erklären, daß zunächst ein Superoxyd entsteht. Es wird eine doppelte Bindung gesprengt und ein Sauerstoffmolekül angelagert.

Die braune alkoholische Lösung der längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzten α-Säure zeigte folgende Reaktionen:

1. Die von A. v. Baeyer angegebene Lösung von Permanganat in Soda (Reagens auf doppelte Bindungen) wurde unter Abscheidung von Mangansuperoxyd entfärbt. In dem durch Erhitzen entstandenen Harz scheint also noch der Komplex der α-Säure mit den doppelten Kohlenstoffbindungen vorhanden zu sein.

2. Mit Wasser wurden aus der alkoholischen Lösung kaffeebraune Niederschläge gefällt.

3. Mit alkoholischem Bleiacetat dagegen entstand kein Niederschlag mehr.

Ganz anders verhält sich α-Säure beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Reine krystallisierte α-Säure kann monatelang an der Luft liegen, ohne daß man eine wesentliche Veränderung bemerkt. War das zur Darstellung der Säure verwendete Bleisalz nicht rein, so erhält man beim Zerlegen mit Schwefelsäure entweder sofort schmierige, harzige Massen, oder die erhaltene Säure verharzt schon innerhalb ein paar Tagen, d. h. die anfangs schöne, gelbe Farbe der Säure geht in eine braune bis dunkelbraune über und die Säure zerfließt zu einer stark klebrigen Masse. Diese harzige Masse löst sich in Alkohol mit schöner, gelber Farbe auf und gibt mit alkoholischem Bleiacetat sofort einen starken gelben Niederschlag, während erhitzte Säure eine braune bis schwarzbraune Lösung gibt, in welcher mit Bleiacetat kein Niederschlag mehr entsteht. Obgleich also die Säure dem Aussehen nach vollständig verharzt zu sein scheint, schreitet der Verharzungsprozeß bei gewöhnlicher Temperatur doch viel langsamer fort.

V. Darstellung des γ-Harzes.

Das γ-Harz wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Harzes diente wieder Lupulin. Da nach früheren Angaben in der Literatur das γ-Harz die Eigenschaft besitzen soll, in Petroläther unlöslich zu sein, so wurde diese Eigenschaft dazu benutzt, um das Harz möglichst rein von den anderen Harzen zu trennen. Es wurden folgende Extraktionsmethoden erprobt:

1. Extraktion von Lupulin mit Petroläther und direktes Extrahieren des dabei nicht gelösten γ-Harzes mit Äther.

Da schon früher bei der Bestimmung der α-Säure im Lupulin die Beobachtung gemacht wurde, daß der Petroläther Lupulin nicht vollkommen extrahiert, wurden bei diesem Versuch 50 g Lupulin mit 5 g Quarzsand in einer Reibschale zusammengerieben, um die Drüsen des Lupulins zu öffnen und so eine vollkommenere Extraktion zu erzielen. Das Gemenge von Lupulin und Quarzsand wurde dann im Soxhlet'schen Apparat zuerst mit niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. 40—50°) so lange extrahiert, bis dieser farblos war, was mehrere Tage dauerte. Hierauf wurde der Rückstand mit Äther extrahiert und der dunkelbraune Extrakt im Vakuumexsiccator zum größten Teil vom Äther befreit. Die harzige, schwarzbraune Masse war ziemlich leicht schmelzbar; sie wurde zunächst mit Alkohol aufgenommen und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, wobei aber das Harz dünnflüssig blieb. Um das γ-Harz von dem ihm noch anhaftenden Bitterstoff zu befreien, wurde es nach Hayduck öfter mit destilliertem Wasser ausgekocht. Das Wasser färbte sich dabei gelb und trübte sich beim Erkalten. Diese gelbe wässerige Lösung schmeckte noch stark bitter, ein Zeichen, daß das erhaltene γ-Harz noch nicht rein war. Nach dem Erkalten erstarrte das auf dem Wasser schwimmende flüssige Harz zu einem festen, harten Klumpen, der sich in der Reibschale leicht zu Pulver zerreiben ließ. Dieses Harzpulver wurde sodann im Trockenschranke auf 100—105° erhitzt, wobei es vollständig schmolz. Nach dem Erkalten wurde es wieder fein gepulvert; das braune Pulver gab bei der Analyse folgende Werte:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1596 g	0,3970 g	0,1129 g	67,84 %	7,86 %

Das braune Harz war in Äther nur zum Teil mit brauner Farbe löslich, in Petroläther dagegen ganz unlöslich. Die braune Farbe rührt wahrscheinlich davon her, daß das Harz im Trockenschranke auf 100—105° und längere Zeit mit Wasser erhitzt worden war. Zu bemerken ist noch, daß das erhaltene Harz nicht vollkommen aschefrei war.

2. Extraktion von Lupulin mit Äther und Abscheidung des γ-Harzes mit Petroläther am Rückflußkühler.

50 g Lupulin wurden im Soxhlet'schen Apparat mit Äther so lange extrahiert, bis der abfließende Äther farblos war. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und das dunkelbraunrote Gemisch der drei Harze mit Petroläther (Sdp. über 40°) am Rückflußkühler ungefähr 3 Stunden lang erhitzt; die Temperatur des Wasserbades stieg dabei auf 70—80°. Hierauf wurde die rotbraune petrolätherische Lösung der beiden Harze α und β von dem am Boden festsitzenden γ-Harz abgegossen und letzteres mit frischem Petroläther wieder am Rückflußkühler erhitzt. Dies wurde im ganzen dreimal wiederholt, sodaß der Petroläther schließlich fast farblos war. Im Kolben blieb ein braunes, festes Harz zurück, das sich in Äther vollständig löste. Diese ätherische Lösung wurde nun mit Petroläther (Sdp. über 40°) versetzt, um das γ-Harz wieder auszufällen. Es entstand zuerst eine gelbe Trübung, die aber wieder verschwand, während sich auf dem Boden und an den Wandungen eine harzige Masse abschied.

Diese harzige Masse wurde nach dem Waschen mit Petroläther in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wodurch eine braune feste Masse erhalten wurde. Dieses braune Harz zeigte folgende Eigenschaften:

a) Es löste sich sehr leicht in Alkohol mit gelber Farbe vollkommen auf. Die Lösung schmeckte aber noch bitter, was noch auf Verunreinigung durch α- und β-Harz schließen ließ.

b) Mit Bleiacetat entstand in der alkoholischen Lösung des Harzes kein Niederschlag mehr; erst nach längerem Stehen bildete sich ein geringer flockiger Niederschlag.

c) In Wasser löste sich beim Erhitzen nur ein kleiner Teil mit schwach gelblicher Farbe auf; die wässerige Lösung schmeckte bitter.

d) In Äther ist ein Teil löslich, ein Teil unlöslich. Der in Äther lösliche Teil gab auf Zusatz von Petroläther einen flockigen Niederschlag. Der in Äther unlösliche Teil löste sich auch in Petroläther nicht, dagegen sofort in Alkohol.

Um nun die durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhaltene braune γ-Harzmasse von den anhaftenden Bitterstoffen zu befreien, wurde sie mit destilliertem Wasser ausgekocht. Das Wasser färbte sich gelb, während der größte Teil des Harzes ungelöst zurückblieb und nach dem Erkalten hart und spröde wurde. Es wurde so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser fast gar nicht mehr bitter schmeckte. Das restierende Harz wurde in einer Reibschale mit Wasser zerrieben, auf dem Wasserbad zur vollständigen Trockne eingedampft und noch längere Zeit im Trockenschranke bei 100—105° getrocknet. Nach dem Pulvern erhielt man ein kakaobraunes, beim Zerreiben zwischen den Fingern fast gar nicht mehr klebriges Pulver, dessen Elementaranalyse folgende Werte ergab:

	Gefunden		Daraus berechnet sich	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1556 g	0,3695 g	0,0916 g	67,54 %	6,82 %

Das braune Harz war in Äther nur zum Teil mit gelber Farbe löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Die Braunfärbung dürfte auch hier auf Temperatureinflüsse zurückzuführen sein.

3. Extraktion von Lupulin mit Äther und Abscheidung des γ-Harzes durch Einfließenlassen der Lösung in heißen Petroläther.

50 g Lupulin wurden wie früher im Soxhlet'schen Apparat mit Äther bis zur Erschöpfung extrahiert, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 60° stieg. Der erhaltene Ätherextrakt wurde noch mit Äther verdünnt und nun ließ man diese ätherische Lösung der drei Harze aus einem Tropftrichter in auf 60° erhitzten Petroläther (Sdp. über 40°) tropfenweise einfließen. Dabei kam die Flüssigkeit leicht ins Kochen, ein Gemisch von Äther und Petroläther destillierte über, während gleichzeitig ein feiner gelber Niederschlag entstand. Der anfangs feine Niederschlag setzte sich bald in harziger Form an den Wandungen des Kolbens ab und blieb dort fest haften. Während der ganzen Operation wurde die Temperatur auf 60° gehalten. Nach beendigter Reaktion wurde der Petroläther abgegossen, das im Kolben zurückbleibende Harz mit frischem Petroläther gewaschen und dann im Trockenschranke bei 60—70° getrocknet.

Das in Petroläther unlösliche, in Äther dagegen lösliche Harz des Hopfens wurde in der Literatur bis jetzt allgemein als petrolätherunlösliches γ-Harz bezeichnet. Ich wollte nun den bei 60—70° getrockneten Petrolätherniederschlag, der also größtenteils γ-Harz sein sollte, in Äther lösen, um durch nochmaliges Fällen mit Petroläther ein reineres Produkt zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, daß nur ein Teil mit schöner gelber Farbe in Lösung ging, den ich mit γ_1 bezeichnen will, während der andere Teil in Form von gelblichen Flocken, die aber, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, bald feinpulverig wurden, ungelöst zurückblieb. Diesen ätherunlöslichen Teil des Petrolätherniederschlages will ich mit γ_2 bezeichnen. Nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen wurde ein schmutziggelbes Harz erhalten, das bei der Elementaranalyse folgende Werte gab:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1532 g	0,3145 g	0,1044 g	60,57 %	8,19 %

Dieses in Petroläther unlösliche γ_2-Harz ist auch in Äther unlöslich oder wenigstens schwer löslich.

Nun war aber vor dem Ausfällen mit Petroläther das Gemisch der drei Harze in Äther vollständig löslich, während wir jetzt auf ein in Äther unlösliches bezw. schwerlösliches Harz stoßen. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß sich zwar das ganze Harzgemisch in wenig Äther löst, daß aber bei Zusatz von mehr Lösungsmittel ein Teil wieder ausfällt. Der Grund, warum das ganze Harzgemisch in wenig Äther sich löst, beruht aber nicht auf einer wirklich vorhandenen leichten Löslichkeit in Äther, sondern darauf, daß sich ein Bestandteil wohl in der konzentrierten Ätherlösung der anderen Bestandteile, nicht aber in Äther selbst klar löst.

Der in Äther lösliche Teil des Petrolätherniederschlags gab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen bei etwa 60° nach dem Zerreiben ein schönes, citronengelbes Pulver. An Wasserstoff und Kohlenstoff wurden gefunden:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1939 g	0,4557 g	0,1427 g	64,73 %	8,25 %
0,1716 „	0,4034 „	0,1268 „	64,83 „	8,30 „
			Mittel 64,78 „	8,28 „

Dieses schön gelbe γ_1-Harz ist in Äther vollständig mit gelber Farbe löslich, in Petroläther aber unlöslich. In Alkohol löste es sich mit goldgelber Farbe. Die Lösung schmeckte stark bitter und gab mit alkoholischem Bleiacetat keinen Niederschlag mehr. Beim Kochen des Harzes mit Wasser färbt sich dieses gelb und schmeckte schwach bitter. Um also eine Braunfärbung und damit natürlich auch eine Änderung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Harze zu verhindern, müssen bei der Isolierung derselben höhere Temperaturen über 70°, somit auch das Auskochen mit Wasser vermieden werden. Werden diese Bedingungen eingehalten, so erhält man die beiden oben angeführten Harze γ_1 und γ_2.

4. Extraktion von Lupulin mit Äther und Ausfällung mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch a. Ein Teil des Ätherextraktes vom vorigen Versuche wurde bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Petroläther (Sdp. über 40°) versetzt. Es entstand

zuerst ein feiner gelber Niederschlag, der sich aber rasch zusammenballte und in harziger Form am Boden ansammelte. Das über dem ausgeschiedenen Harz stehende Gemisch von Äther und Petroläther wurde abgegossen, das zurückgebliebene Harz mit frischem Petroläther gewaschen und im Trockenschranke getrocknet. Dabei stieg die Temperatur aus Versehen kurze Zeit auf 120°, sodaß das Harz vollständig schmolz. Nach dem Erkalten wurde mit Äther behandelt, wobei sich der größere Teil, das γ_1-Harz, mit brauner statt gelber Farbe infolge der Temperaturüberschreitung löste. Die ätherische Lösung gab nach dem Eindampfen und Trocknen im Trockenschranke bei 60—70° beim Zerreiben ein citronengelbes Pulver, das nur ein wenig dunkler als das früher erhaltene γ_1-Harz war.

Versuch b. Der Ätherextrakt einer neuen Extraktion wurde unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur in Petroläther eingegossen. Das ausgeschiedene Harz bildete zuerst einen feinen gelben Niederschlag, ballte sich dann zu zähen Massen zusammen, die sich aber leicht durch Reiben mit einem Glasstab pulverisieren ließen. Dieser Petrolätherniederschlag wurde nun so lange mit Petroläther ausgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag zerrieben, wodurch man ein prachtvolles, orangefarbenes Pulver erhielt. Dieser orangefarbene Petrolätherniederschlag (Gemisch von γ_1- und γ_2-Harz) wurde nun im Soxhlet'schen Apparat mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke bei 60—70° getrocknet. Die anfangs zähflüssige Masse erstarrte erst beim Erkalten zu einer festen Harzmasse, die sich beim Evakuieren aufblähte. Nach dem Zerreiben erhielt man ein schönes, citronengelbes Pulver, das γ_1-Harz.

Die Elementaranalyse der beiden γ_1-Harze aus Versuch a und b ergab folgende Werte:

		Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Versuch	Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
a)	0,1669 g	0,3902 g	0,1119 g	64,57 %	7,54 %
b)	0,1686 „	0,3959 „	0,1108 „	64.89 „	7,40 „
				Mittel 64,73 „	7,47 „

Beide γ_1-Harze aus den Versuchen a und b sind natürlich in Äther vollständig löslich, in Petroläther aber unlöslich.

Das im Soxhlet'schen Apparat zurückbleibende ätherunlösliche γ_2-Harz wurde in Äther zu Pulver zerrieben und noch mit Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen und Zerreiben erhielt man ein schmutziggelbes, amorphes Pulver, dessen alkoholische Lösung nicht mehr bitter schmeckte. Die Analysenergebnisse waren folgende:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1681 g	0,3582 g	0,1073 g	61,13 %	7,45 %

Dieses schmutziggelbe γ_2-Harz ist in Äther und Petroläther unlöslich.

5. Reinigung des γ_1-Harzes durch wiederholtes Fällen mit Petroläther aus ätherischer Lösung.

Das erhaltene citronengelbe γ_1-Harz, das rund 65 % Kohlenstoff und noch rund 1 % Asche enthielt, wurde zur Herstellung von möglichst aschefreiem Material wieder in Äther gelöst und nochmals mit Petroläther (Sdp. über 40°) bei gewöhnlicher

Temperatur gefällt. Der anfangs feine gelbe Niederschlag setzte sich wieder an den Wänden in harziger Form ab, während die Flüssigkeit klar wurde. Der Petroläther wurde abgegossen, das Harz mit frischem Petroläther ausgewaschen, bis letzterer farblos war, und dann im Trockenschranke bei 60—70° getrocknet. Dadurch wurde das an den Wänden des Becherglases haftende Harz vollständig trocken, fest und hart. Hierauf wurde wieder in Äther gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, im Trockenschranke wieder bei 60—70° getrocknet und dann im Exsiccator evakuiert. Nach dem Zerreiben erhielt man wieder ein schönes, citronengelbes Pulver, das nur mehr 0,08% Asche enthielt. Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,1620 g	0,3707 g	0,1110 g	62,91 %	7,67 %
0,1606 „	0,3680 „	0,1041 „	63,06 „	7,26 „
			Mittel 62,99 „	7,47 „

Das erhaltene γ_1-Harz bildet ein citronengelbes Pulver, das zwischen den Fingern zerrieben sich nicht mehr klebrig anfühlt; der Schmelzpunkt liegt bei 95—100° C. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, ebenso in Kali- oder Natronlauge, schon bei gewöhnlicher Temperatur; in Petroläther ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter.

Das von A. v. Baeyer vorgeschlagene Reagens zum Nachweis von Doppelbindungen, Permanganat in verdünnter Sodalösung, wurde durch die alkoholische Lösung des γ_1-Harzes sofort entfärbt.

Wie schon früher angeführt, wurde das in Petroläther unlösliche Harz des Hopfens in der Literatur als γ-Harz bezeichnet. Durch die vorhergehenden Versuche wurde nun gefunden, daß sich dieser in Petroläther unlösliche, als γ-Harz bezeichnete Körper durch Äther in zwei neue Harze mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt und verschiedenen Lösungsverhältnissen zerlegen lässt, nämlich in ein

γ_1-Harz von citronengelber Farbe, das in Äther mit gelber Farbe vollkommen klar löslich ist, in alkoholischer Lösung intensiv bitter schmeckt und einen Kohlenstoffgehalt von rund 63% besitzt, und in ein

γ_2-Harz von schmutziggelber Farbe, das in Äther unlöslich oder fast unlöslich ist, in alkoholischer Lösung nicht bitter schmeckt und einen Kohlenstoffgehalt von rund 61% aufweist.

VI. Chemische Versuche mit der α-Säure.

Wie bereits bei der Darstellung der α-Säure erwähnt wurde, ist reine krystallisierte α-Säure äußerst widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien, obwohl sie doppelte Bindungen enthält. Alle Oxydationsversuche mit Permanganat bei verschiedenen Temperaturen in fester oder flüssiger Form führten zu keinem positiven Ergebnisse. Meistens wurde die ganze Säure zu Kohlensäure verbrannt oder es blieb der größte Teil in harziger, schmieriger Form zurück und ein geringer Teil wurde zu Fettsäuren, wie Valeriansäure und Buttersäure, oxydiert. Erhitzen der α-Säure mit Barytwasser auf 5 Atm. im Dampftopf führte ebenfalls zu keiner Spaltung; immer blieb die Hauptmenge in schmieriger, harziger Form zurück.

Ein Esterifizierungs- und ein Ozonisierungsversuch verliefen ebenfalls negativ.

Einige interessante Erscheinungen wurden beim Erhitzen und Destillieren der α-Säure mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien beobachtet.

Erhitzt man nämlich α-Säure mit Wasser in einem Becherglas zum Kochen, so bildet die α-Säure auf der Oberfläche des Wassers eine ölige Schicht unter Verbreitung eines starken Hopfengeruchs. Da in der reinen α-Säure kein Hopfenöl mehr vorhanden sein kann, muß man annehmem, daß auch α-Säure allein Hopfenaroma verleihen kann. Die flüssige Säure (Ölschicht) reagierte gegen Lackmus sauer und schmeckte intensiv bitter. Nach dem Erkalten trübte sich das Wasser ein wenig, während die α-Säure auf der Oberfläche eine feine Haut bildete, die unter dem Mikroskop deutlich aus rhombischen Täfelchen unveränderter Säure bestand.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man beim Destillieren von α-Säure im Wasserdampfstrom. Es geht eine neutrale, trübe Flüssigkeit über unter Verbreitung eines intensiven Hopfengeruches.

Beim Destillieren von α-Säure mit verdünnter Natronlauge im Wasserdampfstrom wurde ein geranienartiger Geruch beobachtet. Das Destillat war schwach grünlich gefärbt und reagierte gegen Lackmus neutral. Es gingen jedoch nur äußerst geringe Mengen ins Destillat über, sodaß von einer rationellen Zerlegung nicht die Rede sein konnte.

Beim Destillieren der α-Säure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom gingen ölartige Tröpfchen ins Destillat über, die zum Teil krystallisierten. Unter dem Mikroskop konnte man ganz deutlich Kryställchen, in den Öltröpfchen eingebettet, beobachten. Wahrscheinlich liegt hier die Humulinsäure Schnell's vor. Die erhaltene Menge war jedoch immer so gering, daß mit dem Material keine weiteren Versuche mehr angestellt werden konnten. Das Destillat besaß wieder Hopfengeruch und reagierte sauer.

Bromierung der α-Säure.

Nach den Untersuchungen von Barth besitzt die β-Säure wenigstens zwei doppelte Bindungen, da ein Molekül der Säure 4 Atome Brom zu addieren vermag.

Einen analogen Versuch stellte Schnell mit der α-Säure an, erhielt aber für Brom einen Wert, der weder mit der Formel $C_{20}H_{32}O_5Br_2$, noch mit der Formel $C_{20}H_{32}O_5Br_4$ übereinstimmte.

Ich versuchte nun ebenfalls, ein Bromadditionsprodukt der α-Säure darzustellen, und verfuhr dabei auf folgende Art:

Reine α-Säure wurde in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die gelbe Lösung so lange mit Bromeisessig versetzt, bis die Lösung vom Brom gefärbt war. Hierauf wurde nach einiger Zeit die bromierte Flüssigkeit in Wasser gegossen, das mit Salzsäure angesäuert worden war. Es entstand sofort ein Niederschlag, der sich zusammenballte; er wurde durch eine Nutsche filtriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, auf dem Tonteller im Vakuumexsiccator getrocknet und hierauf fein zerrieben. Das schmutzigweiße Pulver, das sich, zwischen den Fingern zerrieben, klebrig anfühlte, löste sich leicht und fast farblos in Alkohol, Äther und Eisessig. Auf Zusatz von alkoholischem Bleiacetat zur alkoholischen Lösung entstand kein Niederschlag mehr, jedoch trat starke Gelbfärbung auf, wie wenn noch Spuren von nicht bromierter α-Säure vorhanden wären. In Petroläther und Natronlauge löste sich nur ein Teil.

Das ganze Bromprodukt wurde nun wieder in Eisessig gelöst und nochmals bromiert. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in mit Salzsäure angesäuertes Wasser entstand sofort ein weißlicher, flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser rein weiß war. Schmelzpunkt 72—73° C.

Beim Erhitzen des trockenen Pulvers im Reagensrohr schmilzt dieses Bromadditionsprodukt zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Erhitzen unter Verkohlung und Bildung von gelben Öltröpfchen zersetzt. Dabei tritt Geruch nach Buttersäure auf.

Das sorgfältig getrocknete Bromderivat wurde der Analyse unterworfen und gab dabei folgende Zahlen:

a) Brombestimmung.

Angew. Substanz	Gefunden nach Carius	Daraus berechnet sich:
0,1108 g	0,1238 g AgBr	47,55% Brom

b) Elementaranalyse:

	Gefunden		Daraus berechnet sich:	
Angew. Substanz	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,0721 g	0,0949 g	0,0333 g	35,89 %	5,13 %

Angenommen, es würden 4 Atome Brom aufgenommen, so entstünde der Körper $C_{20}H_{32}O_5Br_4$, welcher verlangt für

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Brom
35,71 %	4,76 %	11,91 %	47,62 %

Die gefundenen Differenzen bewegen sich innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler; es dürfte somit der Bromkörper $C_{20}H_{32}O_5Br_4$ vorliegen, sodaß man mindestens zwei doppelte Bindungen im Molekül der α-Säure annehmen muß, was für die β-Säure bereits Barth nachgewiesen hat.

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Das mittels methylalkoholischen Bleiacetats aus methylalkoholischen Lösungen von ätherischen Lupulinextrakten gefällte und aus Eisessig umkrystallisierte Bleisalz besaß einen Bleigehalt von 36,65 % und würde, wie bereits erwähnt, einem Bleisalz von der Formel $C_{20}H_{31}O_5Pb{-}O{-}PbC_{20}H_{31}O_5$ mit einem Bleigehalt von 36,58 % am nächsten kommen. Aus schon früher angeführten Gründen wurde jedoch die Formel $C_{20}H_{30}O_5Pb$, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch Blei ersetzt sind, als die einfachere angenommen. Der Faktor zum Umrechnen des Bleisalzes auf freie Säure wäre somit 0,6319.

Im Überschuß des Fällungsmittels löst sich das gelbe Bleisalz auf, indem wahrscheinlich basische Salze gebildet werden. Bei Spuren von α-Säure tritt daher keine Fällung, sondern nur eine charakteristische Gelbfärbung auf.

2. Eine einmalige Umkrystallisation des Bleisalzes aus Eisessig genügt, wenn bei der Fällung des Bleisalzes aus den Lupulinextrakten in der angegebenen Weise verfahren wird, um aus demselben durch einfache Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und Äther reine krystallisierte α-Säure zu erhalten, sodaß also die langwierigen Operationen zur Reinigung des Bleisalzes sowohl, als auch vor allem diejenigen bei der Zerlegung desselben mittels Schwefelwasserstoffs nach den früheren Methoden wegfallen.

3. Der in vorliegender Arbeit ausgeführte Analysengang zur Bestimmung der α-Säure sowie der übrigen Harze im Hopfen liefert vergleichbare Ergebnisse, sodaß zur Beurteilung verschiedener Hopfensorten außer der rein mechanischen Untersuchung auch die chemische Analyse herangezogen werden kann. Die Fehlergrenze dürfte dabei für α-Säure 0,2—0,3 % betragen, was bei technischen Untersuchungen zur Bewertung verschiedener Hopfensorten keine Rolle spielt.

4. Die Extraktionsmethode zur Bestimmung der Harze im Hopfen ist auf Lupulin nicht direkt anwendbar, da Petroläther Lupulin nur sehr unvokllommen extrahiert. Man muß daher das Lupulin zunächst mit Äther extrahieren und dann den Ätherextrakt mit Petroläther behandeln.

5. Die Studien über die Verharzung zeigen, daß reine α-Säure gegen chemische Einflüsse viel widerstandsfähiger ist, als bisher angenommen wurde, weshalb mir auch eine glatte Zerlegung der Säure in Spaltungsprodukte nicht gelang.

Bei gewöhnlicher Temperatur und Luftzutritt ändert sich reine α-Säure fast gar nicht, sodaß man hier von einer Autoxydation wohl nicht sprechen kann. Anders verhält sich in dieser Beziehung die β-Säure, wie dies Barth nachgewiesen hat. Auch bei unreiner α-Säure findet Autoxydation statt, doch geht diese nur langsam vor sich.

Reine α-Säure läßt sich dagegen rasch in ein Harz überführen durch längeres Erhitzen auf höhere Temperaturen, wobei dann auch Sauerstoffabsorption nachgewiesen werden konnte.

6. Das bis jetzt allgemein als einheitlicher Körper angenommene γ-Harz erwies sich im Laufe der Untersuchungen als ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Harzen, die sich sowohl durch ihren Kohlenstoffgehalt, als auch durch ihre Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit in Äther unterscheiden.

7. Die α-Säure besitzt wie die β-Säure mindestens zwei doppelte Kohlenstoffbindungen, da ein Molekül α-Säure 4 Atome Brom zu addieren vermag und somit ein Bromderivat von der Formel $C_{20}H_{32}O_5Br_4$ bildet.